JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
C H E M I E.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, E. FISCHER,
C. GRAEBE, TH. ZINCKE, R. WILLSTÄTTER
UND W. WISLICENUS.

BAND **418.**

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1919.

Digitized by Google

540.5
L71
v.418-19

STATE UNIVERSITY
OF IOWA
LIBRARY

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 418. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg:

Weitz, Ernst,

I. Über die Kondensation von ortho-Phthalaldehyd mit Dimethylanilin. (Vierte Mitteilung über Kondensationsprodukte des o-Phthalaldehyds) 1

II. Über einige Anthronabkömmlinge 20

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen:

Wallach, O., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle (Abhandlung CXXVI.)

I. Abwandlung von Menthon in Pulegenon. Mitbearbeitet von Emma Grote 36

II. Untersuchungen in der Encarvonreihe. Mitbearbeitet von Max Staudacher 53

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium von L. Claisen in Godesberg a. Rh.:

Claisen, L., Über die Umlagerung von Phenolallyläthern in die isomeren Allylphenole. (Zweite Abhandlung).

I. Mono-, Di- und Triallylierung des gewöhnlichen Phenols. Mitbearbeitet von O. Eisleb und F. Kremers 69

II. Nitroso- und Aminoderivate des Monoallyl- und Diallylphenols. Mitbearbeitet von F. Kremers . 98

III. Die Allylätherumlagerung bei den Aminophenolen. Mitbearbeitet von F. Kremers 104

IV. Über eine Synthese des Eugenols. Mitbearbeitet von F. Kremers 118

30 JUL 1920 HERTZ

Digitized by Google

159055

Zweites Heft.

Seite

Mitteilungen aus demChemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften in München:

Willstätter, Richard, Untersuchungen über Chlorophyll. XXV. Über Phytol II. Von Richard Willstätter, Otto Schuppli und Erwin W. Mayer 121

Willstätter, Richard, und Daniel Hatt, Einige aliphatische Verbindungen mit zahlreichen Seitenketten . 148

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Kgl. Tierärztlichen Hochschule Berlin:

Schroeter, G., Über Methionsäure und deren Verwendung zu Synthesen 161

Harries, C., Nachtragsnotiz über die Kondensation des Vinyldiacetonamins mit Benzaldehyden 258

Drittes Heft.

Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig:

Heller, Gustav, Über Indophenole und Indamine II . 259

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen:

Wislicenus, Wilhelm, und Peter Neber, Kondensation von Phthalsäureester mit Fluoren 274

Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover:

I. Behrend, Robert, und Georg Heyer, Über die Oxydation der Muconsäure. Synthese der Schleimsäure 294

II. Odenwald, Hans, Über die Einwirkung von alkalischer Bromlösung auf Säureamide 316

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE.

418. Band.

[Mitteilungen
aus dem chemischen Institut der Universität Straßburg.]

I. Über die Kondensation von ortho-Phthalaldehyd mit Dimethylanilin.

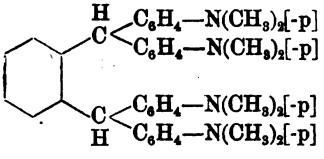
[Vierte Mitteilung über Kondensationsprodukte des o-Phthalaldehyds;][1])

von *Ernst Weitz.*

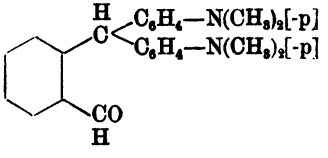
(Eingelaufen am 28. Juli 1918.)

Die Einwirkung von o-Phthalaldehyd auf Dimethylanilin verläuft je nach den Reaktionsbedingungen recht verschieden. Unter dem *Einfluß von Chlorzink* entstehen nebeneinander zwei farblose Produkte, *Malachitgrünleukobasen*, von der Zusammensetzung $C_{40}H_{46}N_4$ und $C_{24}H_{26}ON_2$. Das erstere kann seiner Bildungsweise nach nur ein *Tetra-[p-dimethylaminophenyl-]o-xylol* (o-Phthalaldehydgrünleukobase) der Formel I sein.[2]) Für den Körper $C_{24}H_{26}ON_2$ könnte zunächst neben Formel II auch IIa in Frage

I



II



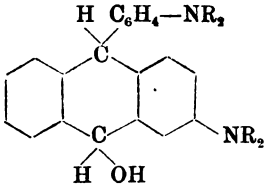
[1]) Dritte Mitteilung: Thiele und Weitz, diese Annalen 377, 1 (1910).

[2]) Die entsprechende para-Verbindung ist von Claussner (Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2862 [1905]) beschrieben.

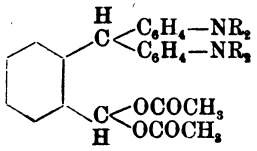
Digitized by Google

kommen; da er jedoch bei der Acetylierung 1 Mol. Essigsäureanhydrid addiert (Formel III), außerdem durch weitere Einwirkung von Dimethylanilin und Chlorzink in die Base I übergeht, ist die Formel IIa ausgeschlossen. Es liegt demnach das *o-Aldehydoleukomalachitgrün* (*II*) vor.[1])

IIa



III



Ganz anders als mit Chlorzink verläuft die Kondensation von o-Phthalaldehyd und Dimethylanilin unter dem *Einfluß von konz. Salzsäure*: man erhält eine dunkelgranatrote Base von der Zusammensetzung $C_{24}H_{19}O_2N$, die also entstanden ist aus 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Dimethylanilin[2]) unter Austritt von 2 Mol. Wasser. Die endgültige Aufklärung dieses recht unerwarteten Kondensationsproduktes, die durch die Kostbarkeit des Materials noch erschwert wurde, ist schließlich auf dem folgenden Wege gelungen.

1. Die Base enthält 2 Atome Sauerstoff. Bei der *Acetylierung* mit Essigsäureanhydrid + Schwefelsäure entsteht eine lebhaft rote *Acetylverbindung*, die sich leicht wieder in das Ausgangsprodukt rückverwandeln läßt. Sie hat die Zusammensetzung 1 Mol. Base + 1 Mol. Essigsäureanhydrid ($C_4H_6O_3$), was dem Übergang eines Carbonyls in das Acetat entspricht:[3])

$$>C{=}O + [CH_3CO]_2O \rightarrow >C<\begin{matrix}OCOCH_3\\OCOCH_3\end{matrix}.$$

Da unter den angegebenen Bedingungen nur Alde-

[1]) Die analoge para-Verbindung vgl. Löw, diese Annalen **231**, 381 (1885).

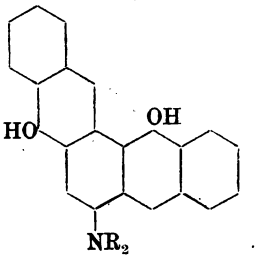
[2]) Auch bei Anwendung eines sehr großen Überschusses an Dimethylanilin.

[3]) Die Acetylierung zweier Hydroxyle bedingt nur ein Plus von $C_4H_4O_2$.

Digitized by Google

hyde solche Acetate bilden, muß die Base *eine Aldehydgruppe* enthalten. Für das andere Sauerstoffatom tritt keine Acetylierung ein, dadurch ist eine zweite Aldehydgruppe oder ein Hydroxyl ausgeschlossen, es muß also, da andere Möglichkeiten nicht in Betracht kommen, das zweite Sauerstoffatom einem *Keton-Carbonyl* angehören. Formeln wie die folgende (IV), die man sich in verschiedenen Variationen durch primäre Addition des Aldehyds in o- und in p-Stellung an das Amin, zweimaligen Anthracen-Ringschluß usw. konstruieren könnte, werden

IV

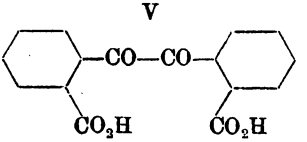


dadurch von vornherein ausgeschlossen. Über die Einwirkung anderer Carbonylreagenzien vgl. weiter unten und im experimentellen Teil.

2. Die Base wird sowohl durch Oxydation wie durch *Reduktion* sehr leicht entfärbt. Sie nimmt z. B. bei der Reduktion nach Paal-Skita schnell 1 Mol. Wasserstoff auf. Ferner addiert sie *Brom*, und zwar so glatt, daß man sie damit bis zum Verschwinden der roten Farbe titrieren kann; dabei werden 2 Atome Brom verbraucht. Beides spricht für das Vorliegen *einer* besonders *reaktionsfähigen Doppelbindung*. Das Bromid selbst hat sich allerdings nicht isolieren lassen.

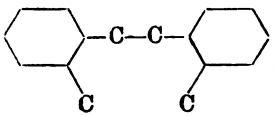
3. Bei der *Oxydation mit Permanganat* in wäßriger Sodalösung entsteht *Benzil-o-dicarbonsäure* (V), also enthält

V



Digitized by Google

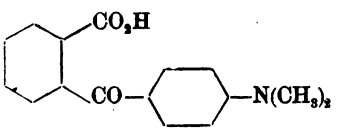
die rote Base die beiden Phthalaldehyd-Moleküle in der Gruppierung



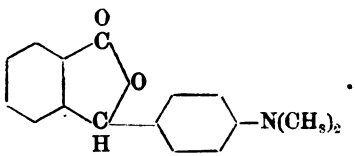
Das vom Dimethylanilin herrührende Stück ist bei dieser Oxydation zerstört worden.

4. Oxydiert man hingegen in alkoholischer Lösung mit *Wasserstoffsuperoxyd und* verdünnter *Natronlauge* in der Kälte, so lassen sich drei stickstoffhaltige Körper isolieren: eine hellgelbe Säure, ein farbloses und ein gelbes Lacton. Die Säure wurde mit der bekannten *p-Dimethylaminobenzoyl-o-benzoesäure* (VI) identifiziert und das farblose Lacton mit dem ebenfalls bekannten *p-Dimethylaminophenylphthalid* (VII).

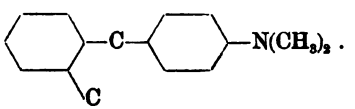
VI



VII



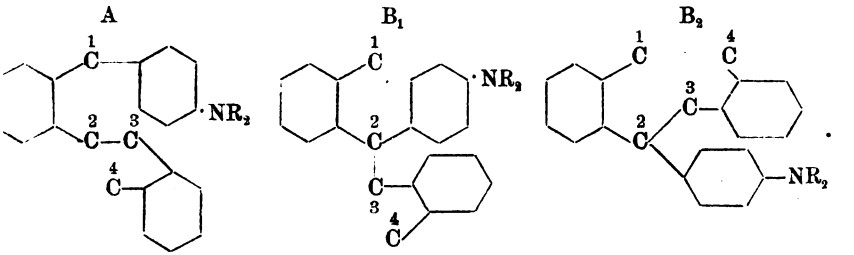
Also ist 1 Mol. Phthalaldehyd mit dem Dimethylanilin in para-Stellung verbunden zu der Atomgruppierung



Das gelbe Lacton hat die Zusammensetzung $C_{24}H_{19}O_3N$, steht also noch in engerer Beziehung zur Base $C_{24}H_{19}O_2N$. Von ihm ist später noch die Rede.

Kombiniert man die Resultate der beiden Oxydationen 3 und 4, so ergeben sich für das ganze Atomgerüst der roten Base die beiden Möglichkeiten A und B ($B_1 = B_2$).

Digitized by Google



Von den je 3 Benzolkernen dieser Formeln kann keiner chinoid sein, da jeder von ihnen bei passender Oxydation intakt zurückerhalten wird. Wenn also von den ursprünglichen 4 Aldehydgruppen noch eine als solche vorhanden ist, müssen die drei andern sowohl die reaktionsfähige, mit farbgebende Doppelbindung, wie auch das Ketoncarbonyl erzeugt haben. Das ist nur möglich, wenn außer den beiden direkt bewiesenen noch eine dritte Kohlenstoffverknüpfung, und zwar unter Ringschluß, eingetreten ist. Hierfür stehen — da man von der Bildung eines 4- oder 7-Rings füglich absehen darf — nur zwei Wege offen:

1. Das C-Atom 2 von Formel A, bzw. 1 von B_1, schließt sich mit dem zum Dimethylaminorest metaständigen C-Atom zusammen zu einem Anthracenderivat, oder

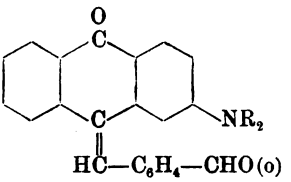
2. Die C-Atome 1 und 3 der Formel A oder B_2 treten zu einem 5-Ring unter Bildung eines Indenabkömmlings zusammen.

Die Lage der Doppelbindung und des Carbonyls ist dann eindeutig bestimmt, und für das entstehende Produkt erhält man nach 1. aus A bzw. B_1 die beiden sehr ähnlichen Formeln VIII bzw. IX, nach 2. aus A und B_2 die gleiche Formel X.[1])

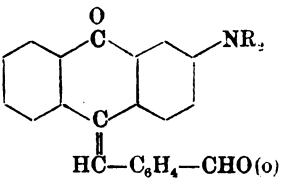
[1]) Demnach ist es selbstverständlich, daß das Dimethyl-*para*-toluidin mit o-Phthalaldehyd keine homologe rote Base gibt. Daß aber auch mit Dimethyl-*ortho*-toluidin keine Spur eines roten Körpers erhalten wurde, gehört wohl in das Kapitel der „sterischen Hinderungen", wie sie gerade bei diesem Amin vielfach beobachtet sind.

Digitized by Google

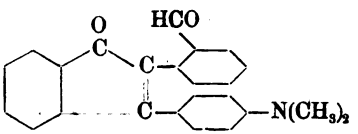
VIII



IX



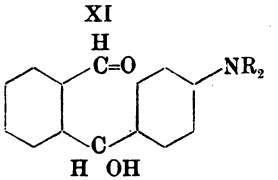
X



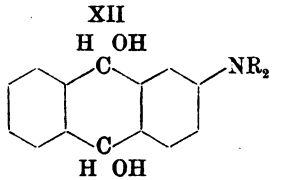
Alle drei Formeln entsprechen der geforderten Zusammensetzung der roten Base; die Formel VIII scheidet aber noch aus, da sie mit der Bildung des Lactons VII bei der Oxydation nicht vereinbar ist, es bleibt also nur noch übrig, zwischen IX und X auf Grund von Bildungsmöglichkeit und Eigenschaften zu entscheiden.

Die *Bildung des Körpers IX* ist sehr einfach zu formulieren: Zuerst entsteht aus je 1 Mol. Phthalaldehyd und Dimethylanilin[1]) das substituierte Benzhydrol XI; dies schließt sich zum Dihydroanthracenderivat XII zusammen, welches leicht 1 Mol. Wasser abspaltet unter Übergang in Dimethylaminoanthranol bzw. das isomere 2-Dimethylaminoanthron XIII.[2])

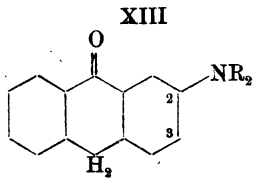
XI



XII



XIII



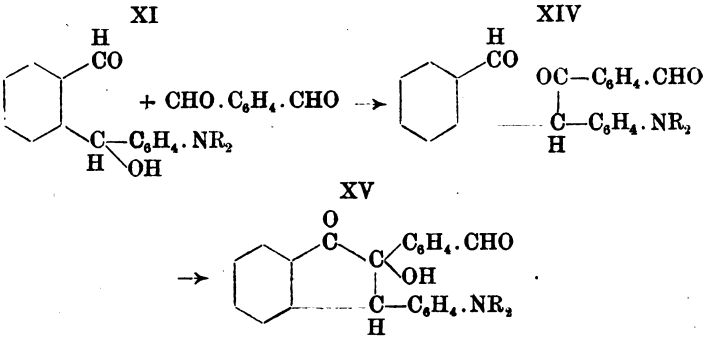
[1]) Wie aus Benzaldehyd und Dimethylanilin mit konz. Salzsäure das p-Dimethylaminobenzhydrol entsteht. Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 3293 (1888).

[2]) Die Wasserabspaltung könnte auch im andern Sinne verlaufen, so daß statt des 2- das 3-Dimethylaminoanthron entsteht;

Digitized by Google

Mit einem zweiten Molekül Phthalaldehyd entsteht daraus durch einseitige Kondensation[1]) das o-Aldehydobenzaldimethylaminoanthron der oben abgeleiteten Formel IX.

Zu der *Formel X* hingegen führt folgender *Reaktionsverlauf*: Zuerst entsteht wieder das substituierende Benzhydrol XI; dies kondensiert sich mit dem zweiten Molekül Phthalaldehyd zu einem Produkt der Formel XIV, und daraus entsteht unter Bildung eines 5-Rings das Hydrindonderivat XV, welches durch Wasserverlust in das 2-o-Aldehydo-3-p-dimethylamino-2,3-diphenylindon der Formel X übergeht.



In dieser Reaktionsfolge ist vielleicht nur der Übergang XI → XIV ungewöhnlich[2]), denn wenn auch Kondensationen der OH-Gruppe des Benzhydrols und besonders des Tetramethyldiaminobenzhydrols mit reaktionsfähigen H-Atomen unter Bildung von Benzhydrylverbindungen vielfach beschrieben sind[3]), so scheint doch die Kondensation

---

dessen Kondensation mit Phthalaldehyd würde aber zu dem Produkt VIII führen, das nach der obigen Feststellung ausgeschlossen ist.

[1]) Nach Haller u. Padova, Compt. rend. **141**, 860 (1905), ist im Anthron die CH_2-Gruppe kondensationsfähig.

[2]) Wie man sich den Reaktionsmechanimus vorstellen will, ob durch primäre Addition des H-Atoms der CHOH-Gruppe des Benzhydrols an das Aldehydcarbonyl, nachträgliche Wasserabspaltung usw., oder durch direkten Wasseraustritt aus dem Hydroxyl mit dem Aldehyd-H-Atom, ist zunächst gleichgültig.

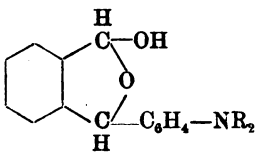
[3]) z. B. α-Naphthochinon → β-Benzhydryl-α-naphthochinon [Möhlau-Klopfer, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2150 (1899)], prim.

Digitized by Google

mit einem Aldehyd-H-Atom noch nicht beobachtet zu sein, es sei denn, daß man die Sulfinsäuren als „Aldehyde" der Sulfosäuren auffassen will.

Versuche mit p-Dimethylaminobenzhydrol + Benzaldehyd oder Phthalaldehyd, die in diesem Sinne angestellt wurden, sind vorläufig auch ohne Erfolg gewesen. Dabei ist jedoch zu bedenken, daß im Benzhydrolderivat XI die CHOH-Gruppe unter dem reaktionserleichternden Einfluß der ungesättigten orthoständigen Aldehydgruppe steht, und daß ferner seine — bei einem γ-Oxyaldehyd mindestens gleichberechtigte — Ringformel XVI neuartige

XVI



Verhältnisse schaffen kann. Schließlich erscheint es auch nicht ausgeschlossen, daß der erste Angriff des zweiten Phthalaldehyds an der — intakten oder modifizierten — *Aldehydgruppe* des Aldehydobenzhydrols XI erfolgt, worauf dann wegen der Bildung eines 5-Rings die Reaktion mit der CHOH-Gruppe und der Übergang in das Indonderivat X wesentlich leichter eintreten könnte.

Immerhin wird man zunächst die *Bildung* des Anthronderivats IX für wahrscheinlicher ansehen als die der Verbindung X, und so ist die rote Base denn auch vor einer Reihe von Jahren[1]) auf Grund einer weniger eingehenden Untersuchung als o-Aldehydobenzaldimethylaminoanthron (IX) beschrieben worden, ohne daß die Formel X überhaupt erörtert wurde. Erst die mehrfach wieder aufgenommene Untersuchung hat schließlich dazu

Amine → Benzhydrylamine, Benzolsulfinsäure → Sulfone usw.; vgl. a. Literaturregister der organ. Chemie für 1910 u. 1911 unter Tetramethyldiaminobenzhydrol $C_{17}H_{22}ON_2$.

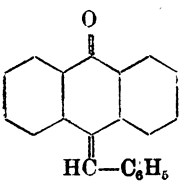
[1]) Vgl. E. Weitz, Reaktionen des o-Phthalaldehyds, Dissertation Straßburg 1909.

Digitized by Google

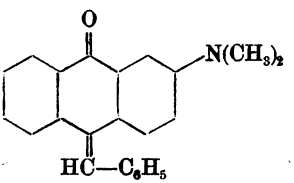
geführt, daß die Formel IX verworfen wurde. Ihre nächstliegende Bestätigung wäre die Synthese der Base aus dem Dimethylaminoanthron XIII[1]) und Phthalaldehyd gewesen. Dieser Aufbau gelang aber nicht, weder mit Salzsäure als Kondensationsmittel, noch auch, als nach Haller und Padova (a. a. O.) mittels Piperidins in Pyridinlösung kondensiert wurde.

Entscheidend war aber der Verlauf der *Oxydation*: das *Benzalanthron* (XVII) und besonders das zum Vergleich neu dargestellte (s. die nächstfolgende Abhandl.) *Benzaldimethylaminoanthron* (XVIII) lassen sich durch Oxydation leicht an der aliphatischen Kohlenstoffdoppelbindung sprengen unter Bildung von *Anthrachinon* bzw. *2-Dimethylaminoanthrachinon* (XIX). Bei der roten Base

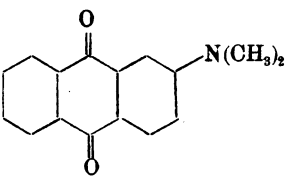
XVII



XVIII



XIX



hingegen ist trotz vielfach variierter Oxydationsversuche in saurer, neutraler und alkalischer Lösung die Auffindung des in minimaler Menge (durch Zink und Natronlauge) nachweisbaren Dimethylaminoanthrachinons niemals gelungen. Die statt dessen erhaltene p-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure (VI) kann nicht durch Sprengung des Dimethylaminoanthrachinons entstanden sein, denn weder dies noch auch das zugehörige Anthron werden selbst durch längeres Kochen mit verdünnter Natronlauge (+ Wasserstoffsuperoxyd) im geringsten aufgespalten.

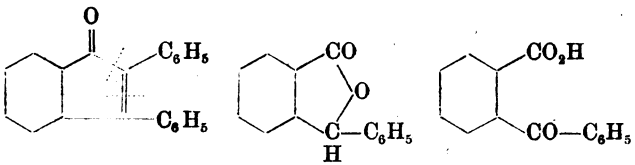
Damit ist die Anthronformel IX für die rote Base ausgeschlossen, und es bleibt nur noch die Indonformel X

[1]) In unreinem Zustande von Limpricht dargestellt, diese Annalen **307**, 313 (1899). Reindarstellung s. nächstfolgende Abhandlung.

Digitized by Google

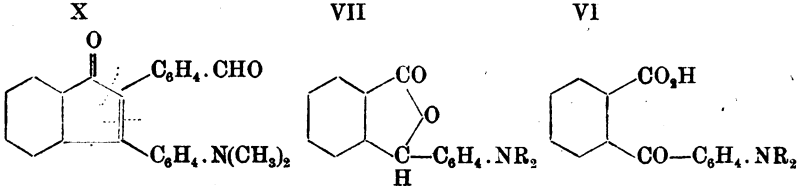
zu erörtern. Zum Vergleich wurde wieder der Stammkörper, das von V. Meyer und Weil[1]) dargestellte *Diphenylindon* $C_{21}H_{14}O$ (XX) herangezogen. Dasselbe gibt bei der *Oxydation* mit Natronlauge + Wasserstoffsuperoxyd zunächst, fast momentan, eine farblose Verbindung $C_{24}H_{14}O_2$ = Diphenylindon + 1 O (über welche später berichtet wird); durch etwas längere Einwirkung in der Wärme entstehen nebeneinander *Benzhydrol-o-carbonsäure*,

XX XXI XXII



isoliert in Gestalt ihres Lactons, des *Phenylphthalids* (XXI), und *o-Benzoylbenzoesäure* (XXII); d. h. die Spaltung verläuft genau wie bei der roten Base, wo die entsprechenden Dimethylamidoverbindungen erhalten werden:

X VII VI



Auch mit Brom reagiert das Diphenylindon ziemlich prompt, obwohl die Doppelbindung vollständig mit Phenyl besetzt ist. Vielleicht darf man auch anführen, daß mit dem sehr dunklen Rot der Base $C_{24}H_{19}O_2N$ die kräftig rote Farbe des Diphenylindons viel besser im Einklange steht als das helle Gelb des isomeren Benzalanthrons.

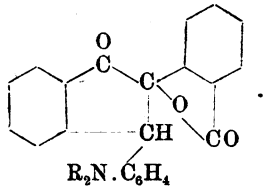
Zum Schluß sei noch kurz auf einige Derivate der roten Base $C_{24}H_{19}O_2N$ eingegangen, die eine besondere Erörterung verdienen. Das erste, schwach gelbe, Einwirkungsprodukt von Wasserstoffsuperoxyd + Natronlauge hat die Zusammensetzung der dem Aldehyd $C_{24}H_{19}O_2N$ zu-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1281 (1897).

Digitized by Google

gehörigen Säure $C_{24}H_{19}O_3N$.[1]) Da es jedoch Lacton-eigenschaften besitzt, muß man annehmen, daß Addition des Carboxyls an die Indondoppelbindung eingetreten ist unter Bildung des Körpers XXIII, des *Lactons der 2-Oxy-3-p-dimethylamino-2,3-diphenylhydrindon-2-o-carbonsäure.* Dadurch erklärt sich auch die große Farbaufhellung von Dunkelrot nach Hellgelb.

XXIII



Mit Hydroxylamin in kalter, schwach alkoholischer Lösung entsteht unter fast momentaner Entfärbung ein *Monoxim* der erwarteten Zusammensetzung $C_{24}H_{20}O_2N_2$, jedenfalls durch Angriff an der Aldehydgruppe.[2]) Da es farblos ist, muß hier wiederum eine sekundäre Umwandlung, wahrscheinlich Addition der Oximidogruppe an die C=C-Bindung, vielleicht aber auch an das Carbonyl des Indonrings eingetreten sein, unter Bildung eines 6-Rings.

Während die rote Base gegen Alkali nicht eben empfindlich erscheint, reagiert sie sehr leicht *mit Ammoniak*: beim kurzen Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit etwas konz. Ammoniak entsteht ein krystallinischer, fast farbloser, schwerlöslicher und sehr hochschmelzender Körper von der Zusammensetzung des zugehörigen *Aldehydimids*, $C_{24}H_{20}ON_2$.[3]) Seiner Farblosigkeit und der

[1]) Es ist also formal analog dem ersten Einwirkungsprodukt desselben Oxydationsmittels auf Diphenylindon: $C_{21}H_{14}O + 1O$. Vielleicht ist die Analogie mehr als nur formal. Vgl. die später folgende Mitteilung über das Diphenylindon.

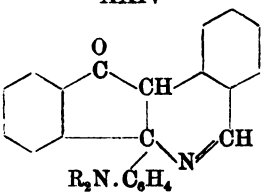
[2]) Das Diphenylindon selbst reagiert mit Hydroxylamin beim längeren Kochen normal unter Bildung eines gelben Oxims.

[3]) An dem Ketoncarbonyl kann die Einwirkung nicht stattgefunden haben, denn das Diphenylindon ist indifferent gegen Ammoniak.

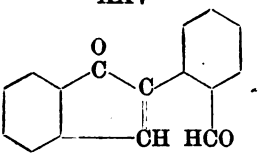
Digitized by Google

Beständigkeit gegen heiße konz. Salzsäure entsprechend muß auch hier ein sekundärer Ringschluß erfolgt sein, wobei man wiederum die Wahl hat zwischen den beiden additionsfähigen Stellen C=C und C=O. Gibt man, wie wir geneigt sind, der C=C-Doppelbindung den Vorzug, so käme dem entstandenen Produkt die Formel XXIV zu.

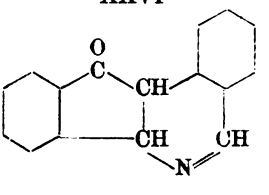
XXIV



XXV



XXVI



Die für diese, recht glatte und charakteristische, Reaktion nötige Atomgruppierung ist nun auch vorhanden in dem früher vom o-Phthalaldehyd aus dargestellten[1]) rotgelben o-Aldehydophenylindon (XXV). Ein Parallelversuch mit einer noch vorhandenen, leider sehr kleinen Probe dieser Substanz ergab denn auch ein vollständig analoges Verhalten: beim Erhitzen mit Ammoniak Entfärbung und Fällung eines krystallinischen, schwerlöslichen und hochschmelzenden Körpers (?XXVI), der allerdings wegen seiner winzigen Quantität nicht analysiert werden konnte.

Nach alledem kann es als erwiesen gelten, daß der roten Base $C_{24}H_{19}O_2N$ die Konstitution eines 2-o-Aldehydo-3-p-dimethylamino-2,3-diphenylindons (X) zukommt.

Experimenteller Teil.

I. Malachitgrünleukobasen.

Tetra-[p-dimethylaminophenyl-]o-xylol, o-Phthalaldehydgrünleukobase (Formel I).

Durch ein auf 120—130° gehaltenes Bad werden 2 g o-Phthalaldehyd, 12 g frisch destilliertes Dimethylanilin (mehr als 6 Mol.) und 6 g wasserfreies Chlorzink

[1]) Thiele u. Weitz, diese Annalen 377, 21 (1910).

Digitized by Google

in einem starkwandigen Reagenzglase unter häufigem Umrühren 2 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten wird die spröde, grünschwarze Masse zerkleinert, überschüssiges Dimethylanilin mit Dampf abgeblasen, der Rückstand mehrmals mit heißem Wasser ausgezogen und dann zur Entfernung leicht löslicher Nebenprodukte mit 250 ccm Alkohol ausgekocht; zuletzt wird in 200 ccm heißen Acetons aufgenommen. Beim Erkalten, besonders auf Zusatz von etwas Wasser, fällt die Leukobase in fast farblosen Krystallen aus; Ausbeute etwa 3 g.

Sehr schwer löslich in Methyl- und Äthylalkohol, leichter in Eisessig, Aceton und heißem Amylalkohol, leicht löslich in Benzol und Chloroform. Läßt sich schlecht umkrystallisieren. Zur Analyse wurde 1 g in 70 ccm heißen Acetons gelöst und die Abscheidung durch vorsichtigen Wasserzusatz befördert. Fast farbloses, allmählich grünlich werdendes, grobes Krystallpulver vom Schmelzp. 245°.

0,1289 g gaben 0,3860 CO_2 und 0,0910 H_2O.
0,1854 g „ 16,5 ccm Stickgas bei 21° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{40}H_{46}N_4$	Gef.
C	82,47	81,66
H	7,90	7,84
N	9,62	9,99

Verwendet man bei der Darstellung nur die theoretische Menge von 4 Mol. Dimethylanilin auf 1 Mol. Aldehyd, so entsteht ein Gemisch von Phthalaldehydgrünleukobase (I) und dem nachstehend beschriebenen o-Aldehydoleukomalachitgrün (II).

o-Aldehydoleukomalachitgrün (Formel II).

Entsteht ganz analog der zuerst beschriebenen Base als Hauptprodukt, wenn man auf 1 Mol. Phthalaldehyd nur 2 Mol. Dimethylanilin verwendet und etwas gelinder kondensiert. Man erhitzt 2 g Aldehyd, 3,6 g Dimethylanilin und 3 g Chlorzink 1 Stunde lang auf 100—110° (Badtemperatur). Nach der Behandlung mit Wasserdampf

Digitized by Google

und dem Ausziehen mit heißem Wasser wird der dunkle Rückstand ($4^1/_2$—5 g) *kurze* Zeit mit 130 ccm Alkohol gekocht. (Erwärmt man länger, so gehen schwer lösliche Nebenprodukte mit in Lösung, welche der Krystallisation hinderlich sind.) Aus der dunkelgrünen, rot durchscheinenden Lösung scheiden sich sehr allmählich, im Verlaufe mehrerer Tage, derbe, bräunliche Krystalle ab in einer Ausbeute von rund 3,5 g. Dieselben sind in allen Lösungsmitteln wesentlich leichter löslich als die Base I. Zur Reinigung krystallisiert man 1 g aus 25 ccm heißen Alkohols um: allmählich bilden sich an der Glaswand kleine kuglige Krystalldrusen, in kompakten Stücken bräunlichrot, als Pulver oder in Lösung aber farblos. Schmelzp. 143—144°.

0,2186 g gaben 0,6446 CO_2 und 0,1436 H_2O.
0,1509 g „ 10,3 ccm Stickgas bei 19° und 764 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{26}ON_2$	Gef.
C	80,44	80,42
H	7,26	7,35
N	7,82	7,89

Nach einstündigem Erhitzen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad wurde das o-Aldehydoleukomalachitgrün durch Alkali wieder unverändert ausgefällt. Ringschluß zu einem Anthoacenderivat tritt also nicht ein.

Wird das o-Aldehydoleukomalachitgrün *mit* Chlorzink und einem reichlichen Überschusse von *Dimethylanilin* 2 Stunden auf 120—130° erhitzt, so entsteht in guter Ausbeute die *o-Phthalaldehydgrünleukobase* I, die in der oben angegebenen Weise isoliert wurde.

Aldehydacetat (Formel III). Die Leukobase wird in Essigsäureanhydrid gelöst, einige Tropfen mit Essigsäureanhydrid verdünnter Schwefelsäure zugegeben und die dunkel rotviolette Lösung kurze Zeit gelinde erwärmt. Dann wird in Wasser gegossen und durch Ammoniak das Acetat in bläulichen Flocken ausgefällt. Es ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und wurde zur Reinigung aus Petroläther vom Siedep. 50—70°

Digitized by Google

(120 ccm auf 1 g) umkrystallisiert. Gut ausgebildete Krystalle, oberflächlich grünlichblau gefärbt, Pulver farblos. Schmelzp. 117—118°.

0,1605 g gaben 0,4301 CO_2 und 0,1002 H_2O.
0,1790 g „ 10,0 ccm Stickgas bei 13° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{28}H_{32}O_4N_2$	Gef.
C	73,04	73,08
H	6,96	6,94
N	6,09	6,60

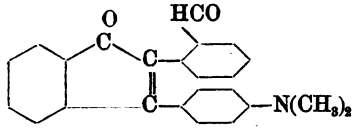
Durch Erwärmen auf dem Wasserbade mit 15 prozentiger Salzsäure wurde das Acetat quantitativ zum ursprünglichen Aldehyd verseift.

Farbstoffe aus den Leukobasen.

Die durch Oxydation der beiden Leukobasen I und II erhaltenen Farbstofflösungen sind viel gelbstichiger als das gewöhnliche Malachitgrün, beinahe olivgrün. Das Acetat (III) hingegen gibt Lösungen, die in sehr dünner Schicht violettstichig blau, in dickerer ganz dunkelrot erscheinen. Die Beobachtung des Absorptionsspektrums hat jedoch gezeigt, das es sich noch ganz um einen Farbstoff vom Charakter des Malachitgrüns handelt.

II. Aldehydodimethylamidodiphenylindon und Derivate.

2-o-Aldehydo-3-p-dimethylamido-2,3-diphenylindon,



$= C_{24}H_{19}O_2N$.

5 g o-Phthalaldehyd und $3^1/_2$ g Dimethylanilin[1]) werden mit 20 ccm konz. Salzsäure $^3/_4$ Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Die dunkelbraune Lösung wird dann in 1 Liter Wasser gegossen, der gefällte dunkelrote Körper abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute an völlig amorphem Produkt etwa

[1]) Beim Lösen des Phthalaldehyds im Dimethylanilin tritt eine intensive braungelbe Farbe auf, jedenfalls *Chinhydronbildung*; vgl. Pfeiffer, diese Annalen **404**, 12 (1914).

Digitized by Google

$5^1/_2$ g. Zur Krystallisation löst man das Ganze in 45 ccm siedenden Essigesters; aus der heiß filtrierten Lösung scheiden sich im Verlauf von 1—2 Tagen etwa 2,5 g schöner granatroter Krystalle ab, eine weitere kleine Menge aus der Mutterlauge bei weiterem Stehen.[1]) Der Körper ist sehr schwer löslich in Ligroin und Petroläther, schwer in Äther, leichter in Alkohol. Er ist leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigester und Chloroform. Durch Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol (45 Teilen) erhält man ihn rein in Gestalt von wunderbaren, dunkelgranatroten Krystallblättchen mit rhombischem oder sechseckigem Umriß. Schmelzpunkt nach zweimaliger Krystallisation 163°.

0,2172 g gaben 0,6470 CO_2 und 0,1048 H_2O.
0,2001 g „ 0,5958 CO_2 „ 0,0971 H_2O.
0,1654 g „ 0,4921 CO_2 „ 0,0831 H_2O.
0,2254 g „ 8,0 ccm Stickgas bei 14° und 759 mm Druck.
0,2755 g „ in 10,5 g Aceton 0,14° Siedep.-Erhöh.

	Ber. für $C_{24}H_{19}O_2N$	Gef.		
C	81,59	81,23	81,25	81,14
H	5,38	5,36	5,40	5,58
N	3,96	—	4,17	—
Mol.	353	—	313	—

Die Substanz ist eine schwache Base, sie löst sich in starken und ziemlich konz. Säuren mit braungelber Farbe, beim Verdünnen mit Wasser fällt das meiste wieder aus, ein kleiner Teil bleibt mit gelber Farbe in Lösung. Durch Äther läßt sich hieraus die rote Base extrahieren. Salze der Base sind nur schwer zu erhalten. Aus der ätherischen oder benzolischen Lösung wird durch Salzsäuregas nur ein schmieriger Körper gefällt. In festem Zustande wurde durch Überleiten vom trocknem Chlorwasserstoff über die feingepulverte Base ein gelbes Chlor-

[1]) In der zwar noch sehr dunkelroten Restlauge sind wohl im wesentlichen Nebenprodukte enthalten, u. a. ein farbloser Körper, der durch Äther amorph ausgefällt werden kann, aber nicht weiter untersucht wurde. Die Bildung der roten Base verläuft also durchaus nicht quantitativ.

Digitized by Google

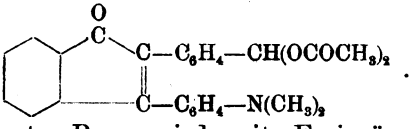
hydrat gewonnen, das anfangs ungefähr 2 Mol. HCl enthielt, im Vakuum aber fortwährend Salzsäure abgab.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist, je nach den Mengen, gelb bis braunrot und fluoresziert intensiv grün. In Eisessig löst sich die Base ziemlich leicht auf mit dunkelroter Farbe, also ohne Salzbildung.

Ein festes *Pikrat* erhält man durch Vermischen der heißen alkoholischen Lösungen der Komponenten in äquivalenten Mengen. Aus heißem Alkohol (50 ccm auf 1 g) umkrystallisiert: glänzende braune Krystalle. In Pulverform ist das Pikrat gelbbraun, also wohl ein richtiges „Salz", die alkoholische Lösung hingegen ist rot wie die Base. Das Pikrat schmilzt nicht scharf, sondern zersetzt sich allmählich von etwa 150° ab, bei 170° klare Schmelze.

Die Base ist ungesättigt gegen Permanganat + Soda und reduziert ammoniakalische Silberlösung langsam unter Entfärbung. Obwohl sehr reaktionsfähig, ist sie doch für sich durchaus beständig. Merkwürdigerweise wurde sie selbst nach langem Erhitzen mit Jodmethyl unverändert zurückerhalten.

Aldehydacetat,



Die feingepulverte Base wird mit Essigsäureanhydrid übergossen — es braucht nicht vollständige Lösung einzutreten — und dann unter Umschütteln so viel konz. Schwefelsäure zugetropft, daß alles gelöst ist und die Flüssigkeit gerade nicht mehr rot, sondern bräunlicholiv erscheint, d. h. alle Base in das Sulfat verwandelt ist. Dann wird auf Eis gegossen. Das Acetat scheidet sich als schön lebhaft rot gefärbter krystalliner Körper ab. Ausbeute quantitativ. Zweimal aus 22 Tln. siedenden Alkohols umkrystallisiert, bildet das Acetat prächtige feuerrote Prismen mit Pyramidenflächen. In Pulverform lebhaft gelbrot. Schmelzp. 172°.

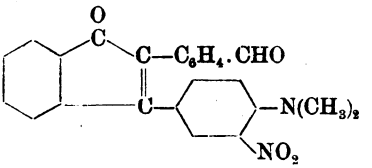
Digitized by Google

0,2119 g gaben 0,5732 CO_2 und 0,1036 H_2O.
0,2409 g „ 0,6500 CO_2 „ 0,1209 H_2O.
0,1691 g „ 4,6 ccm Stickgas bei 8° und 763,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{28}H_{25}O_5N$	Gef.	
C	73,84	73,78	73,59
H	5,49	5,43	5,58
N	3,08	3,30	

Kocht man die wäßrig-alkoholische Lösung des Acetats einige Zeit mit etwas Sodalösung, so erhält man die ursprüngliche Base zurück. Ebenso tritt schon Verseifung des Acetats ein, wenn man bei seiner Darstellung die Essigsäureanhydridlösung in Wasser gießt anstatt auf Eis, so daß starke Erwärmung eintritt.

Nitroverbindung,



Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht merkwürdigerweise keine Nitroso-, sondern eine Nitroverbindung.[1]) Man löst die Base in 25 prozentiger Schwefelsäure und versetzt mit überschüssiger Nitritlösung. Der entstandene gelbrote Krystallbrei wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 1,1 g aus 1 g. Zur Reinigung krystallisiert man aus siedendem Alkohol (etwa 200 ccm auf 1 g) um: schöne zinnoberrote Krystalle vom Schmelzp. 183°. Da die para-Stellung zur Dimethylamidogruppe besetzt ist, steht die Nitrogruppe jedenfalls in ortho-Stellung; es liegt also das *2-o-Aldehydo-3-m-nitro-p-dimethylamino-2,3-diphenylindon* vor.

0,1882 g gaben 0,5043 CO_2 und 0,0762 H_2O.
0,1815 g „ 0,4806 CO_2 „ 0,0727 H_2O.
0,1857 g „ 11,6 ccm Stickgas bei 18° u. 756 mm Druck.

[1]) Auf diese, bei tertiären Aminen mit besetzter para-Stellung mehrfach beobachtete anomale Reaktion haben ganz kürzlich wieder F. Klaus und O. Baudisch hingewiesen, Ber. d. d. chem. Ges. 51, 1038 (1918).

Digitized by Google

	Ber. für $C_{24}H_{18}O_4N_2$	Gef.	
C	72,36	73,08	72,19
H	4,52	4,50	4,45
N	7,04	7,18	

Für eine Nitrosoverbindung $C_{24}H_{18}O_3N_2$ würden sich berechnen 75,39 C und 4,71 H.

Reduktion der Base $C_{24}H_{19}O_2N$ mit Wasserstoff-Palladium.

Die Reduktion verlief recht prompt sowohl in alkoholischer wie in Acetonlösung. Nach etwa $^1/_2$stündigem Schütteln fand so gut wie keine Addition mehr statt, und die Lösung war fast entfärbt. Aus der Menge des aufgenommenen Wasserstoffs, die am Manometer abgelesen wurde, konnte die Zahl der additionsfähigen Doppelbindungen berechnet werden.

Versuch 1. 1,06 g Substanz (3 M. Mol) in 150 ccm Aceton + 5 ccm 1 prozentige $PdCl_2$-Lösung + 5 ccm 2 prozentige Gummiarab.-Lösung. Gasraum in der Schüttelflasche 825 ccm. Der Druck sank von ursprünglich 2,0 Atm. auf $\frac{42,5}{44,3} \cdot 2,0$ Atm. d. h. um $\frac{1,8 \cdot 2,0}{44,3}$ Atm. Also Gasverbrauch $\frac{825 \cdot 1,8 \cdot 2,0}{44,3} = 67,0$ ccm von Atm.-Druck. Ber. f. *1 Doppelbindung* $3 \times 22,4 = 67,2$ ccm.

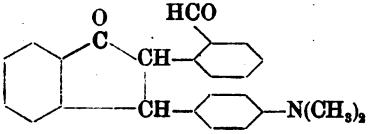
Versuch 2. 0,82 g Substanz in 200 ccm 70 prozentigem Alkohol mit 0,1 g $PdCl_2$ und 0,2 g Gummi. Gasraum in der Flasche 785 ccm. Druck sank von 2,0 Atm. auf $\frac{42,5}{44,0} \cdot 2,0$ Atm., d. h. um $\frac{1,5 \cdot 2,0}{44,0}$ Atm. Also Gasverbrauch $\frac{785 \cdot 1,5 \cdot 2,0}{44,0} = 53,5$ ccm von Atm.-Druck. Ber. f. *1 Doppelbindung* 52,0 ccm.

Von einer Korrektur auf Normaldruck und -temperatur ist abgesehen, da die Messungen ja nicht so genau sind.

Aus der Reduktionsflüssigkeit wurde, nach Abscheidung des Palladiums, durch Wasserzusatz ein rötlichweißer amorpher Körper gefällt, der bei einem Versuch (aus Methylalkohol, in dem er leichter löslich ist als die rote Base) in farblosen Krystallkrusten erhalten wurde. Leider wurde damals weder Schmelzpunkt noch Zu-

Digitized by Google

sammensetzung bestimmt. Später gelang es, im wesentlichen aus Mangel an reinem Material, nicht mehr das Reduktionsprodukt zur Krystallisation zu bringen, dennoch ist nach den obigen quantitativen Versuchen — eher als durch eine Elementaranalyse — die Formel



2-o-Aldehydo-3-p-dimethylamido-2, 3-diphenylhydrindon, so gut wie feststehend. Merkwürdigerweise färbt sich das Reduktionsprodukt, besonders in Lösung, allmählich wieder rot. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um Oxydation durch den Luftsauerstoff.[1])

Addition von Brom an die Base $C_{24}H_{19}O_2N$.

Es wurde eine Lösung von Brom in reinem Eisessig angewandt, welche auf 100 ccm 3,0 ccm oder 9,5 g Brom enthielt. Mit dieser Lösung wurde die Lösung von 0,50 g der Base in Eisessig tropfenweise in der Kälte versetzt. Nachdem 2,4 ccm verbraucht waren, war die rote Farbe vollständig verschwunden und die Flüssigkeit erschien hellgelb. Entwickelung von Bromwasserstoff wurde kaum beobachtet.

Verbrauchte Brommenge 0,228 g,
Ber. für Br_2 auf 1 Mol. 0,227 g.

Beim Versetzen der gelben Lösung mit Wasser entstand nur eine geringe Fällung, die zu nichts Definiertem führte. Gab man hingegen zu der gelben Eisessiglösung weiter Brom, so fiel ein gelber Niederschlag in reichlichen Mengen, der aus Alkohol nur als farbloser amorpher Körper erhalten werden konnte.

Isooxim (vgl. theoretischen Teil).

Die alkoholische Lösung von 1 g der Base $C_{24}H_{19}O_2N$ wird bei Zimmertemperatur mit einer ebensolchen Lö-

[1]) Das gewöhnliche Hydrinden ist nach M. Weger, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 309 (1903), autoxydabel.

Digitized by Google

159955

sung von Hydroxylamin versetzt, die aus 0,3 g Chlorhydrat (1 Mol.) mit 2 ccm 30prozentigen alkoholischen Kalis bereitet ist. In wenigen Augenblicken ist die rote Farbe fast vollständig verschwunden. Man verdünnt mit Wasser und säuert schwach mit Essigsäure an. Es fällt ein amorpher, rötlichweißer Körper, nach dem Trocknen etwa 1 g. Durch Verreiben mit wenig Essigester oder besser Aceton wird er, nach vorübergehender Auflösung, krystallin (etwa 0,7 g) und ist nun in den meisten Mitteln schwer löslich. Zur Reinigung kann man ihn entweder in heißem Aceton lösen, von dem mit fortschreitender Reinheit 100 bis über 200 ccm auf 1 g nötig sind, und durch Wasserzusatz abscheiden, oder aus heißem Xylol (30 Tln.) umkrystallisieren.

Die farblosen Krystalle sind lichtempfindlich, und dem aus Xylol erhaltenen Produkt sind immer dunkle, wohl durch etwas veränderte Substanz gefärbte, Krystalle beigemengt. Sie färben sich gegen 200° dunkel und sind bei 220° noch nicht geschmolzen. Zur Analyse wurde mehrmals aus Aceton und aus Xylol krystallisiert.

0,2800 g gaben 0,8016 CO_2 und 0,1331 H_2O.

0,1997 g „ 14,2 ccm Stickgas bei 11° u. 749,5 mm Druck

	Ber. für $C_{24}H_{20}O_2N_2$	Gef.
C	78,27	78,05
H	5,44	5,28
N	7,61	8,36

Das „Oxim“ löst sich, wenn es durch Ausfällen seiner Acetonlösung mit Wasser fein verteilt ist, in sehr verdünnter Natronlauge auf, mit mehr Alkali entsteht eine krystallinische Fällung.

Bei Anwendung von 2 Mol. Hydroxylamin wird dasselbe Produkt erhalten wie mit 1 Mol.

Einwirkung von Phenylhydrazin.

Als die Base $C_{24}H_{19}O_2N$ in Eisessig mit Phenylhydrazin (2 Mol.) erhitzt wurde, verschwand die rote Farbe bald, und beim Aufarbeiten ergab sich ein schmutzig grüner amorpher Körper, der nicht krystallisierbar und

Digitized by Google

wahrscheinlich das Produkt einer komplizierten Reaktion (Reduktion?) war.

Günstiger verlief die Reaktion bei Gegenwart von etwas Chlorhydrat. 0,5 g der Base $C_{24}H_{19}O_2N$, in etwa 24 ccm siedenden abs. Alkohols gelöst, wurden mit 0,3 g (2 Mol.) Phenylhydrazin unter Zusatz eines Tropfens ätherischer Salzsäure 1 Stunde lang gekocht. Die heiß filtrierte, dunkelrote Lösung schied Krystalle ab, die fast schwarz erschienen und um 160° schmolzen. Ausbeute etwa 0,3 g. Das Produkt ließ sich nur unvollkommen reinigen: durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurden schwarzrote Krystallkörner erhalten, die zwischen 181 und 183° schmolzen; die Base $C_{24}H_{19}O_2N$ schmilzt bei 163°, es war also sicher Einwirkung des Phenylhydrazins erfolgt, und da die rote Farbe erhalten geblieben war, wohl ohne unerwünschte sekundäre Umwandlungen. Auf eine Analyse des Phenylhydrazons wurde seiner schweren Reinigung wegen verzichtet.

Isoimid (Formel XXIV?).

Man versetzt die heiße alkoholische Lösung der Base $C_{24}H_{19}O_2N$ mit geringen Mengen konz. wäßrigen Ammoniaks und erhitzt kurze Zeit weiter. Sehr bald tritt fast völlige Entfärbung ein, und es fällt ein fast farbloser Körper; Ausbeute etwa 100 Proz. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln; ziemlich leicht nur in Eisessig. Zur Reinigung krystallisiert man entweder aus viel siedendem Amylalkohol um oder, bequemer, man löst in 40 Tln. Eisessig heiß auf und fällt durch Zusatz des 5fachen Volums Alkohol: feine, schwach gelbliche Nadeln, die gegen 300° dunkel werden und oberhalb 320° allmählich zusammenschmelzen.

0,1377 g gaben 0,4070 CO_2 und 0,0702 H_2O.
0,1952 g „ 13,5 ccm Stickstoff bei 10° u. 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{20}ON_2$	Gef.
C	81,39	80,61
H	5,81	5,66
N	8,14	8,27

Digitized by Google

Das „Imid" löst sich nicht in verdünnter, wohl aber in konz. Salzsäure, mit schwacher blauer Fluorescenz. Nach mehrstündigem Erhitzen dieser Lösung trat auf Wasserzusatz wieder eine farblose Fällung ein, also war keine Spaltung des Imids erfolgt.

Das *Reduktionsprodukt* der roten Base (mit Palladium-Wasserstoff) gab bei analoger Behandlung, in alkoholischer Lösung mit Ammoniak, kein schwerlösliches Produkt, eben weil die dazu nötige Doppelbindung nicht mehr vorhanden ist.

Aus der *Nitroverbindung* $C_{24}H_{18}O_4N_2$ hingegen, welche die Doppelbindung noch enthält, wurde mit Ammoniak ein rotgelber, krystallinischer Körper erhalten, der ohne weitere Reinigung gegen 255° unter Dunkelfärbung allmählich zusammenschmolz und in Alkohol schwer, anscheinend aber doch leichter löslich war als das Imid der Base $C_{24}H_{19}O_2N$ selbst.

Das auf dieselbe Weise aus dem *o-Aldehydophenylindon* (XXV) erhaltene Produkt war gelblich gefärbt, schwer löslich und schmolz nach vorhergehender Dunkelfärbung oberhalb 300°.

III. Oxydation und Abbau der Base $C_{24}H_{19}O_2N$.

Im folgenden seien nur diejenigen Oxydationsversuche beschrieben, welche zu definierten Produkten geführt haben. Die Base wird auch durch fast alle andern Oxydationsmittel lebhaft angegriffen, z. B. durch konz. Salpetersäure unter Bildung eines gelblichen Körpers, der von Alkalien mit roter Farbe gelöst wird, ferner durch Chromsäure und durch Bleidioxyd oder Braunstein in konz. Schwefelsäure; die letzteren Mittel wurden ursprünglich angewendet in der Hoffnung, als Spaltprodukt das Dimethylaminoanthrachinon zu finden.

Einwirkung von Permanganat in Sodalösung: Benzildicarbonsäure.

2 g der Base wurden, mit Sodalösung übergossen, in der Kugelmühle fein zermahlen und dann mit insgesamt

Digitized by Google

200 ccm n-Soda und 15 g Kaliumpermanganat 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nachdem ein geringer Rest von Permanganat (75 mg) mit einer titrierten Manganosulfatlösung entfernt war, wurde von Braunstein abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und angesäuert: es fielen 0,45 g einer *farblosen*, krystallinischen Säure, die bei 245—250° unscharf schmolz. Aus dem Braunstein ließen sich durch Alkohol noch 0,15 g unveränderter roter Base ausziehen. Zur vollständigen Oxydation verbrauchte bei einem andern Versuche 1 g Base im Verlaufe von 10 Stunden etwa 9 g Permanganat, wobei etwa 0,2 g der Säure vom Schmelzp. 245—250° erhalten wurden.

Diese löst sich in Alkalien mit *gelber* Farbe und wurde über das Silbersalz mit Jodmethyl in den Methylester verwandelt. Aus (etwa 140 Tln.) heißem Methylalkohol krystallisiert der Ester in schönen gelben Blättchen vom Schmelzp. 190°, die durch ihr charakteristisches Aussehen, durch Mischprobe und Analyse als der *Dimethylester der Benzil-o-dicarbonsäure* erkannt wurden. (Gef. 65,79 C; 4,55 H.)

Einwirkung von Permanganat in Acetonlösung.

In Acetonlösung bei Zimmertemperatur geht die Oxydation mit Permanganat lange nicht so weit wie beim vorhergehenden Versuche, es wurden z. B. einmal auf 2 g Base 2,3 g Kaliumpermanganat verbraucht, weiter zugesetztes Oxydationsmittel blieb lange unverändert. Bei vorsichtigem Abdestillieren der — wenn nötig, durch etwas Methylalkohol entfärbten — Lösung erhält man neben viel Schmiere geringe Mengen eines krystallinischen gelblichen Kaliumsalzes. Durch Zerreiben des Rückstandes mit wenig 2n-Kalilauge wird die Ausbeute etwas besser. Das Salz ist in Wasser leicht löslich mit gelber Farbe, schwerer in Kalilauge. Beim Ansäuern der wäßrigen Lösung fällt zuerst ein amorphes Produkt, die freie Säure, mit dem geringsten Säureüberschuß tritt

Digitized by Google

wieder Lösung ein; also ist die basische Gruppe noch erhalten.

Versetzt man die Lösung des Kaliumsalzes mit Bariumchlorid, so fällt ein gelbes Bariumsalz aus, das, schwer löslich, sich aus heißem Wasser gut umkrystallisieren läßt und dann schöne gelbe Blättchen bildet. Leider mußten wegen der schlechten Ausbeute weitere Versuche unterbleiben. So viel wurde jedoch durch den Vergleich festgestellt, daß es sich nicht um die — später erhaltene — Dimethylaminobenzoylbenzoesäure handelt. Das Bariumsalz ist viel intensiver gelb und schwerer löslich als das der letzteren Säure.

Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd + Natronlauge: p-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure (VI), *p-Dimethylaminophenylphthalid* (VII) *und Lacton* $C_{24}H_{19}O_3N$ (XXIII).

Diese Oxydation, die einen der wichtigsten Aufschlüsse über die Konstitution der roten Base gab, wurde recht oft und unter mehrfach veränderten Bedingungen ausgeführt. Die Ergebnisse wichen nicht sehr voneinander ab, es genügt daher, einen Versuch eingehender zu beschreiben sowie die endgültige Methode der Aufarbeitung.

2 g der Base, in 200 ccm Alkohol gelöst, wurden bei Zimmertemperatur[1]) mit 25 ccm 6prozentigen Wasserstoffsuperoxyds und 10 ccm 2n-Natronlauge versetzt. In wenigen Minuten war die Lösung nur mehr hellrot. Nach 6 Stunden wurde, unter gelindem Erwärmen, im Vakuum eingedampft bis auf etwa 20 ccm; dabei fiel ein rötlichweißer, krystallinischer Niederschlag = **A**, mit verdünntem Alkohol gewaschen, ungefähr 0,15 g.[2])

Nun wurde das alkalische, bräunlichgelbe Filtrat mit verdünnter Essigsäure schwach angesäuert; die ent-

[1]) Arbeiten bei erhöhter Temperatur lieferte viel harzige Substanz.

[2]) Bei etwas andern Bedingungen blieb die Fällung an dieser Stelle manchmal aus, dafür fiel beim Ansäuern um so mehr.

Digitized by Google

standene, zuerst amorphe, gelbliche Fällung wurde allmählich körnig. Nach 12 Stunden abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet, betrug sie 1,35 g (= **B**).

Das Filtrat von B schied beim längeren Stehn noch etwas krystallinische Substanz ab (= **C**).

Produkt **A**, aus 14 ccm Methylalkohol umkrystallisiert und mit etwas Tierkohle entfärbt, gab etwa 0,1 g *farbloser* Blättchen; unlöslich in Soda, löslich in warmer verdünnter Natronlauge, also ein *Lacton*. *Schmelzp. 187°*. (Vgl. w. u.)

Fällung **B** erwies sich als ein Gemisch von 3 Körpern, nämlich einer Säure und zweier Lactone. Zur Trennung wurde zuerst mit wenig n-Sodalösung zerrieben, nach einiger Zeit scharf abgesaugt und mit etwas Wasser nachgewaschen. Ungelöst blieben 0,8 g Substanz = B_1. Die gelbe Sodalösung gab, mit Essigsäure angesäuert, ungefähr 0,45 g eine *Säure* = B_2 (s. u.).

B_1 wurde in 30 ccm heißen Methylalkohols gelöst und die Lösung sogleich auf etwa $^1/_3$ des Volums eingedampft; beim Erkalten schieden sich zweierlei Krystalle ab: in der Hauptsache derbe, gelbe, scharfkantig rechtwinklig abgeschnittene Prismen und daneben leichte, farblose Blättchen, zusammen etwa 0,6 g. Beide Körper sind unlöslich in Soda, lösen sich aber in warmer Natronlauge, sind also Lactone.

Zur *Trennung der beiden Lactone* wurde ihr Verhalten gegen kalte 4prozentige Salzsäure benutzt: die dünnen farblosen Krystalle gehen schnell in Lösung; die derberen gelben hingegen werden nur langsam angegriffen, außerdem scheidet sich — bei längerer Einwirkung — das zugehörige Chlorhydrat in Büscheln haarfeiner farbloser Krystalle als sehr schwer löslich ab. Man saugt darum ab, sobald die farblosen Krystalle verschwunden sind, zersetzt bzw. fällt Rückstand und Filtrat mit Soda und krystallisiert beide Teile aus Methylalkohol. Durch nochmalige Behandlung beider Anteile mit verdünnter Salzsäure usw. wird die Trennung in die gelbe und die

Digitized by Google

farblose Substanz vollständig. Es wurden erhalten 0,4 g *gelbes Lacton, Schmelzp. etwa 160°*, und 0,1 g *farbloses Lacton, Schmelzp. etwa 187°*. Die Differenz von 0,8 g (Gewicht von B_1) ist auf die unvermeidlichen Verluste zurückzuführen. Das farblose Lacton ist identisch mit dem unter A erhaltenen (Mischprobe), seine Gesamtmenge in gereinigtem Zustande beträgt also etwa 0,2 g.

Substanz **C** bestand im wesentlichen aus Säure, identisch mit B_2; Trennung wie bei B.

Das farblose Lacton wurde für die Analyse noch zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. 1 g brauchte zuerst etwa 80 und dann mindestens 100 ccm des siedenden Lösungsmittels. Erhalten glänzende Blättchen vom Schmelzp. 189°.

0,0951 g gaben 0,2639 CO_2 und 0,0504 H_2O.
0,1428 g „ 7,5 ccm Stickgas bei 12° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_2N$	Gef.
C	75,90	75,68
H	5,93	5,89
N	5,53	6,13

Also liegt das bekannte *p-Dimethylaminophthalid* vor, worauf auch die sonstigen Eigenschaften stimmen.

Das gelbe Lacton wurde für die Analyse ebenfalls mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert. (Anfangs kaum 60, später 80 Tle. des siedenden Lösungsmittels verbraucht.) Mit zunehmender Reinheit bildet es nicht mehr prismatische, sondern gröbere kurze Krystalle von lebhafter, hellgelber Farbe; die Lösungen sind relativ schwach gelb. Schmelzpunkt konstant bei 163°.

0,1847 g gaben 0,5287 CO_2 und 0,0855 H_2O.
0,2203 g „ 7,0 ccm Stickgas bei 10° und 726 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{19}O_3N$	Gef.
C	78,05	78,07
H	5,15	5,15
N	3,79	3,63

Höchstwahrscheinlich ist der Körper als *Lacton der*

Digitized by Google

2-Oxy-3-p-dimethylamino-2,3-diphenylhydrindon-2-o-carbonsäure (XXIII) anzusprechen.

Bei sehr feiner Verteilung löst sich das Lacton auch in kalter Natronlauge langsam auf. Das, oben bei der Trennung erwähnte, farblose Chlorhydrat ist luftbeständig, wird jedoch durch Wasser zersetzt.

Die Säure, 0,45 g Rohprodukt B_2, wurde in sehr wenig heißem Methylalkohol gelöst und die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle von der braunen Mutterlauge auf Ton abgepreßt: etwa 0,25 g. Die Löslichkeit in Soda war erhalten geblieben. Zur weiteren Reinigung kann man entweder aus heißem Benzol (160 Tle.) umkrystallisieren oder besser aus heißem Methylalkohol. Zur Lösung genügen schon 5 Tle., es wurde etwa die doppelte Menge angewandt und dann wenig Wasser zugesetzt: schöne hellgelbe Krystallflitter, oft von vier- und sechseckigem Umriß. Nach zweimaliger Krystallisation blieb der Schmelzpunkt bei 201° stehen. Zur Analyse wurde bei 105° getrocknet.

0,1241 g gaben 0,3218 CO_2 und 0,0642 H_2O.
0,1725 g „ 8,3 ccm Stickgas bei 11° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_3N$	Gef.
C	71,4	70,72
H	5,6	5,75
N	5,2	5,66

Nach Zusammensetzung und Schmelzpunkt liegt also die *p-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure* (VI) vor, wie auch durch Mischprobe und das sonstige Verhalten bestätigt wurde.

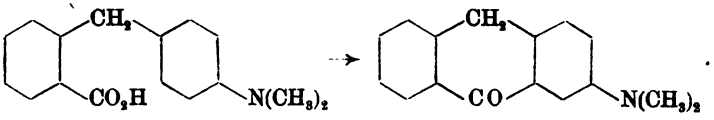
Digitized by Google

II. Über einige Anthronabkömmlinge;

von *Ernst Weitz.*

Im folgenden sind einige Versuche über Anthronderivate beschrieben, die im Zusammenhang mit der vorhergehenden Untersuchung notwendig waren.

2-Dimethylaminoanthron,



Die Darstellung des Dimethylaminoanthrons ist schon vor Jahren von Limpricht[1]) unternommen worden. Die Substanz wurde jedoch nicht in reinem Zustand erhalten und L. beschreibt sie als sehr veränderlich. Folgendes Verfahren, das von demjenigen Limprichts nur wenig abweicht, führte glatt zum Ziele:

5 g p-Dimethylaminobenzylbenzoesäure[2]) werden in 40 ccm 96 prozentiger Schwefelsäure eine Stunde lang auf 65 bis höchstens 70° (Badtemperatur) erwärmt. Nach dem Abkühlen gießt man die Lösung in 1 Liter Wasser und neutralisiert mit etwa 220 g krystallisierter Soda. Es fällt ein feinpulvriger gelber Niederschlag, etwas obenauf schwimmende harzige Substanz wird entfernt. Nach etwa 12 Stunden hat sich das Anthron zu einer krystallinischen Kruste zusammengesetzt, die nun abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird; 3,8 g trocknes Produkt. Zur Reinigung krystallisiert man 2 g aus 12 ccm siedenden Alkohols (die Löslichkeit ist an sich noch viel größer);

[1]) Limpricht, diese Annalen **307**, 313 (1899), Schmelzp. 80—85°.

[2]) Limpricht, diese Annalen **300**, 237 (1898). Die Reduktion der p-Dimethylaminobenzoylbenzoesäure zur Benzylbenzoesäure wurde ausgeführt durch 2stündiges Erhitzen der in überschüssiger Natronlauge gelösten Säure mit Zinkstaub. Aus 20 g wurden 18 g reduzierte Säure erhalten. Dieselbe war für die Umwandlung in das Anthron genügend rein.

Digitized by Google

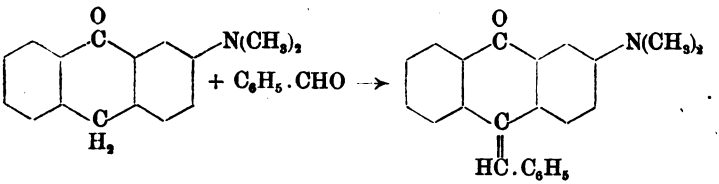
beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem festen Brei von verfilzten Nadeln. Man wäscht mit wenig Alkohol und trocknet schnell auf Ton, da der Körper in feuchtem Zustande sich leicht unter Rotfärbung oxydiert. Das reine Anthron ist gelb, mit einem schwachen Stich ins Grüne, jedoch gar nicht braun. Trocken und bei Lichtabschluß hält es sich einige Zeit unverändert. Zur Analyse wurde 2 mal aus Alkohol krystallisiert. Schmelzp. 119°.

0,1532 g gaben 0,4545 CO_2 und 0,0911 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{15}ON$	Gef.
C	81,01	80,91
H	6,33	6,61

Das krystallisierte Dimethylaminoanthron löst sich in Natronlauge erst in der Wärme mit gelber Farbe auf, bei feiner Verteilung, wie man es durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser erhält, jedoch schon in der Kälte. Weder aus ätherischer noch aus benzolischer Lösung kann es durch n-Natronlauge ausgeschüttelt werden.[1]) Es kann also wohl als festgestellt gelten, daß man es wirklich mit einem Anthron- und nicht mit einem Anthranolderivat zu tun hat.

Kondensation des Dimethylaminoanthrons mit Benzaldehyd: Benzal-2-dimethylaminoanthron,



[1]) Das unsubstituierte Anthron läßt sich aus der farblosen, blau fluorescierenden Benzollösung auch nicht durch n-Natronlauge ausschütteln, wohl aber aus der ätherischen Lösung, welche gelbstichig ist und nicht fluoresciert. Die Lösung des Dimethylaminoanthrons in Benzol fluoresciert ebenfalls schwach, gelbgrün, zum Unterschied von der ätherischen; beide besitzen im übrigen gelbe Farbe.

Digitized by Google

a) *In Pyridinlösung mit Piperidin.*[1]) 2,5 g Dimethylaminoanthron, 1,1 g Benzaldehyd (1 Mol.: 1 Mol.), 7 ccm Pyridin und 6 Tropfen Piperidin wurden, in ein Reagenzglas eingeschmolzen (weil so am einfachsten Oxydation der Komponenten vermieden wurde), 10 Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Dann wurde die dunkelbraunrote Flüssigkeit mit Wasser versetzt und durch Wasserdampf das Pyridin und Piperidin abgeblasen. Der nach dem Erkalten feste Rückstand (3,6 g) wurde gepulvert (Farbe braunrot), im zugestopften Gefäß einige Stunden mit 65 ccm Äther bei Zimmertemperatur digeriert und dann die dunkelbraune Lösung „L" von dem braunroten ungelösten Teile abgesaugt. Letzterer, etwa 1,1 g, wurde mehrmals mit Alkohol ausgekocht, zusammen etwa 180 ccm, bis nur noch ein wenig eines ganz dunklen grobpulvrigen Körpers zurückblieb, der sich anscheinend beim Stehen der ätherischen Lösung bildet. Die alkoholischen Lösungen schieden zusammen reichlich 0,7 g roter Nadeln ab. 0,5 g davon, in 70 ccm heißen Alkohols gelöst, ergaben 0,4 g leuchtend roter Nadeln, im Aussehen sehr an Dimethylaminoanthrachinon erinnernd, von dem sie sich nur durch einen deutlichen goldgelben Schimmer unterscheiden. Schmelp. 173°.

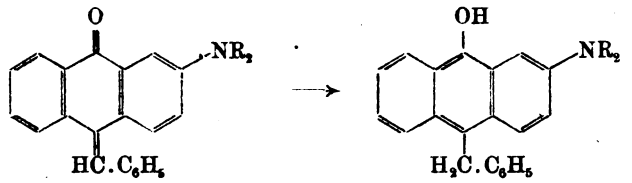
0,1819 g gaben 0,5650 CO_2 und 0,0922 H_2O.
0,1881 g „ 6,9 ccm Stickgas bei 10° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{23}H_{19}ON$	Gef.
C	84,92	84,70
H	5,85	5,63
N	4,31	4,36

Es liegt also das *Benzaldimethylaminoanthron* vor. Die fein verteilte, aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällte Substanz löst sich beim Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge mit *gelber* Farbe auf (Unterschied von dem Anthrachinon). Wahrscheinlich ist dabei, durch Addition an den Enden der konjugierten Bindung RCH=Ċ—Ċ=Ċ—Ċ=O, ein Anthranol entstanden:

[1]) Methode von Haller u. Padova, Compt. rend. 141, 860 (1905).

Digitized by Google



Das nicht substituierte Benzalanthron gibt mit Zinkstaub und Natronlauge die gleiche Reaktion.

Konz. Schwefelsäure löst das Benzaldimethylaminoanthron mit intensiver, schön blauvioletter Farbe. Ähnlich, nur reiner violett, löst sich auch das unsubstituierte Benzalanthron in Schwefelsäure. Die beiden Farbreaktionen scheinen also für die Körperklasse charakteristisch zu sein.

In der von dem rohen Benzaldimethylaminoanthron abgegossenen ätherischen Lösung „L" (vgl. oben) ist neben harzigen Produkten noch ein in heißem Alkohol sehr leicht löslicher Körper enthalten, der in braunen Blättchen krystallisiert und mit konz. Schwefelsäure ebenfalls die blauviolette Färbung gibt. Da er aus Alkohol leicht schmierig herauskam, zumal aus konz. Lösung, und der Zweck der Kondensation ja erreicht war, wurde dem Körper nicht weiter nachgegangen. Vielleicht liegt das um 1 Mol. Wasser reichere, primäre Anlagerungsprodukt der beiden Komponenten vor. Eine jedenfalls noch nicht reine Probe schmolz bei 109°.

b) *Kondensation durch konz. Salzsäure.* Dieser Versuch wurde angestellt, um ähnliche Verhältnisse zu schaffen, wie sie bei der Bildung der roten Base $C_{24}H_{19}O_2N$ aus Phthalaldehyd und Dimethylanilin bestanden hatten (vgl. vorige Abhdlg.).

Das Resultat war nicht sehr erfreulich, es entstanden sehr viel dunkle schmierige Produkte neben wenig krystallisierbarer Substanz; durch die Färbung der — noch unreinen — Krystalle mit konz. Schwefelsäure konnte jedoch die Anwesenheit des Benzaldimethylaminoanthrons in dem in Äther schwer löslichen Anteil des Reaktions-

Digitized by Google

produkts nachgewiesen werden. Also verläuft die Kondensation auch durch Salzsäure wenigstens teilweise in der gewünschten Richtung.

Kondensationsversuch von o-Phthalaldehyd mit Dimethylaminoanthron.

Aus Phthalaldehyd und Dimethylaminoanthron wurde weder durch konz. Salzsäure als Kondensationsmittel, noch durch Piperidin in Pyridinlösung ein definiertes Produkt erhalten. Daß die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebene rote Base $C_{24}H_{19}O_2N$ nicht entstand, ist dort genügend auseinandergesetzt. In den amorphen Reaktionsprodukten ließ sich aber — durch die Färbung mit konz. Schwefelsäure (vgl. oben) — überhaupt keine Spur einer Benzalanthronverbindung nachweisen. Anscheinend hatte hier, wie so oft, der o-Phthalaldehyd wieder auf eigene Weise reagiert.

Oxydation des Benzalanthrons mit Wasserstoffsuperoxyd + Natronlauge.

$^1/_2$ g Benzalanthron, hergestellt nach Haller und Padova[1]), wurde in 40 ccm heißen Methylalkohols gelöst und der erkaltenden Lösung 10 ccm 5 prozentiges Wasserstoffsuperoxyd und 5 ccm 2n-Natronlauge zugesetzt. Nach vorübergehender Dunkelfärbung wurde die Lösung in wenigen Minuten farblos, und gleichzeitig fiel ein fast farbloser, krystallinischer Niederschlag aus; abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen, fast 0,5 g. Er ist leicht löslich in Äthylalkohol (bis auf einen kleinen gelblichen Rückstand), desgl. in Äther und Aceton, etwas schwerer in Methylalkohol und in Ligroin, sehr leicht löslich in Benzol. Zur Reinigung wurde in heißem Alkohol (etwa 16 Tle.) gelöst, der geringe schwerlösliche Anteil gab mit Zinkstaub + Natronlauge kräftige Rotfärbung, war also *Anthrachinon*. Die alkoholische Lösung schied beim Erkalten farblose, derbe Krystalle ab, daneben

[1]) Compt. rend., a. a. O.

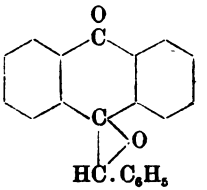
Digitized by Google

auch etwas von einem gelblichen Krystallpulver, welches beim Absaugen auf der Filterplatte leicht mechanisch abgetrennt werden konnte. Auch bei der dritten Krystallisation der farblosen Substanz schien sich immer wieder etwas von dem gelblichen Produkt, das durch seine Reaktion als Anthrachinon erkannt wurde, beizumischen. Darum wurde die jetzt bei 133° scharf schmelzende Substanz analysiert.

0,1598 g gaben 0,4945 CO_2 und 0,0703 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{14}O_2$	Gef.
C	84,57	84,37
H	4,70	4,89

Sie hat also die Zusammensetzung Benzalanthron + 1 O, soll darum als *Benzalanthronoxyd* bezeichnet werden. Da dasselbe keine Superoxyd-Eigenschaften hat, so liegt jedenfalls kein Ketonsuperoxyd vor, es bleibt also nur die Möglichkeit, den aufgenommenen Sauerstoff an die semicyclische C=C-Bindung zu setzen. Dennoch soll die Formulierung des Körpers als ein gewöhnliches Äthylen-



oxyd vorerst nur mit allem Vorbehalt gegeben werden, einmal weil nach dem Verhalten beim Umkrystallisieren sich das Anthrachinon immer neu durch Zerfall des farblosen Oxyds zu bilden scheint, hauptsächlich aber aus Analogie mit einem gleich zusammengesetzten, farblosen Oxyd, das ebenfalls mit Wasserstoffsuperoxyd + Natronlauge aus dem mit Benzalanthron isomeren, roten Diphenylindon[1]) gewonnen wurde und über dessen eigenartiges Verhalten später eingehender berichtet wird.

Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge wird das „Oxyd" mit gelber Farbe aufgelöst. Dieselbe

[1]) V. Meyer und Weil, Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1281 (1897).

Digitized by Google

ist luftbeständig. Wenn man daher das mit Anthrachinon untermischte rohe Oxydationsprodukt derselben Behandlung unterwirft, so verschwindet beim Stehenlassen im Reagenzglase die ursprüngliche rote Farbe von oben her, und die gelbe kommt zum Vorschein. Über deren Natur gilt jedenfalls dasselbe, was oben über die gleiche Farbreaktion der Benzalanthrone gesagt ist, indem wohl zunächst das Benzalanthron regeneriert wird.

Als die Oxydation des Benzalanthrons in derselben Weise, aber unter $1^1/_2$ stündigem Kochen durchgeführt wurde, entstand wieder als Hauptprodukt das oben erhaltene Oxyd, es war aber stärker gelb gefärbt und gab direkt mit Zinkstaub und Natronlauge kräftige Rotfärbung, enthielt also mehr Anthrachinon. Aus der alkalischen Mutterlauge konnte nach dem Eindampfen auf ein kleines Volum Benzoesäure in Krystallen abgeschieden werden.

Oxydation des Benzaldimethylaminoanthrons mit Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge.

0,2 g Benzaldimethylaminoanthron wurden in 50 ccm heißen Alkohols gelöst und zu der erkaltenden Lösung 5 ccm 5 prozentiges Wasserstoffsuperoxyd und 3 ccm 2 n-Natronlauge gegeben. Die Lösung blieb rot, färbte sich sogar anscheinend etwas dunkler. Nach 2 Stunden wurde vorsichtig mit Wasser versetzt, wodurch rote Nadeln gefällt wurden, etwa 0,12 g, vom Schmelzp. 183° Mischprobe und die Reaktion mit Zink und Natronlauge zeigten, daß *Dimethylaminoanthrachinon* vorlag. (Eine kleine Probe des Reaktionsgemisches hatte schon wenige Minuten nach Beginn der Oxydation sehr reichlich Anthrachinon angezeigt.) Aus dem Filtrat konnte reichlich Benzoesäure abgeschieden werden.

Genau so verlief die Oxydation in der Wärme. Bemerkenswert ist die große Leichtigkeit, mit der hier im Gegensatz zum nichtsubstituierten Benzalanthron die völlige Spaltung erfolgte, ohne daß es überhaupt möglich war, ein primäres Oxydationsprodukt wie dort zu fassen.

Digitized by Google

Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle;

von *O. Wallach.*

[Abhandlung CXXVI.]

[Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

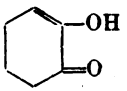
(Eingelaufen am 6. September 1918.)

I. Abwandlung von Menthon in Pulegenon.[1])

(Mitbearbeitet von *Emma Grote.*)

Vor einiger Zeit ist ein Weg gefunden, der es erlaubt, Cyclohexanone in Cyclopentanone abzuwandeln.[2]) Es wurde nämlich gezeigt, daß bei direkter Einführung von Brom in Cyclohexanone zwei Bromatome sich benachbart zum Carbonyl stellen. Werden so gewonnene Dibromketone dieser Reihe mit Alkali behandelt, so erhält man Verbindungen der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-4}O_2$, die sich gut isolieren lassen und die weiter zu Oxycarbonsäuren abwandelbar sind. Letztere bilden ein Fünfringsystem und liefern bei der Oxydation Cyclopentanone.

Eine nähere Untersuchung der Zwischenprodukte $C_nH_{2n-4}O_2$, die zumeist in krystallisierter Form erhalten werden konnten, und die man als ungesättigte Oxyketone (bzw. Halbenole von Orthodiketonen) auffassen kann, deren einfachsten Typus die Verbindung



vorstellen würde, war nach verschiedenen Richtungen erwünscht.

Beim Studium des Verhaltens dieser Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$ gegen Brom gelang es nun, eine neue inter-

[1]) Mitgeteilt in d. Nachr. der Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen 1917, 319.

[2]) Diese Annalen 414, 296 (1918).

Digitized by Google

essante Reaktionsfolge aufzudecken, die etwas eingehender an der z. Z. zugänglichsten Verbindung der Reihe, dem aus Menthon gewinnbaren $C_{10}H_{16}O_2$, zunächst studiert ist und die nachstehend beschrieben werden soll.

Wenn man reines 2,4-Dibrommenthon-3 mit Alkali behandelt, so entstehen gleichzeitig zwei isomere Verbindungen $C_{10}H_{16}O_2$, deren eine, als α-bezeichnete (a. a. O. S. 338), bei 82—83° schmilzt, während die andere (β) den Schmelzp. 36—38° aufweist.

Es sei aus dem schon Mitgeteilten hier wiederholt, daß die α-Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ sich als identisch mit Diosphenol oder dem natürlichen Buccocampher erwiesen hat.

Verhalten der Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ gegen Brom.

Die α- und die β-Modifikation verhalten sich, soweit bisher festgestellt werden konnte, Brom gegenüber gleich. Man kann daher zu den folgenden Versuchen auch das Verbindungsgemisch verwenden, das man bei der Umsetzung des Menthondibromids mit Kali erzielt und für dessen Beschaffung in etwas größerer Menge wir der Firma Schimmel & Co. in Miltitz zu großem Dank verpflichtet sind. Ganz besonders ist festgestellt worden, daß sich die reine, bei 82—83° schmelzende α-Verbindung genau so gegen Brom verhält, wie der natürliche Buccocampher (Diosphenol), von dem uns obige Firma auch eine Probe verschafft hat. Den Schmelzpunkt dieses natürlichen Produkts findet man zwar bei 83—84° angegeben, es ist das aber nach meinen Beobachtungen um einen Grad zu hoch.

Die Einwirkung von Brom auf natürlichen Buccocampher ist nun sowohl von Semmler[1]) als auch von Cusmano[2]) schon untersucht. Unsere Resultate gehen über die von den genannten Forschern mitgeteilten aber weit hinaus.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1158 (1908).

[2]) Zentralbl. **1914**, I, 976.

Digitized by Google

Wenn man die α-Verbindung aus Menthondibromid mit Brom behandelt, so hängt es ganz von den Versuchsbedingungen ab, was für Produkte man erhält. Namentlich ist das angewandte Lösungsmittel und die Temperatur nicht ohne Einfluß auf das Resultat. Von besonderem Interesse ist ein bis dahin unbekanntes, prachtvoll krystallisierendes *gelbes Dibromid*, $C_{10}H_{14}Br_2O_2$, vom Schmelzp. 44—45°, das wir aus unserer Verbindung erhalten haben und dessen Verhalten nachher besprochen werden soll.

Dieses gelbe Dibromid kann man in einem Schritt aus dem $C_{10}H_{16}O_2$ erhalten (s. u.), man kann es aber auch durch weiteres Bromieren eines farblosen Monobromids darstellen, das als erstes Reaktionsprodukt zu fassen ist, und das auch schon Cusmano aus Buccocampher erhalten hat. Dem, was Cusmano über die Konstitution dieses Monobromids annimmt, kann aber nicht zugestimmt werden. Da nun die Ermittelung der Stellung des Bromatoms in diesem Monobromid wesentlich ist, um dessen Verhalten zu verstehen, so sollen die bezüglich dieses Monobromids gemachten Beobachtungen zuerst mitgeteilt werden.

1. Monobromid, $C_{10}H_{15}BrO_2$, Schmelzp. 77—78°.

Ein Gemisch von α- und β-$C_{10}H_{16}O_2$, oder reines α-$C_{10}H_{16}O_2$ (also Buccocampher) wird in der 15fachen Menge Eisessig gelöst und mit 1 Mol. Brom, das vorher auch in Eisessig gelöst war, tropfenweise versetzt. Es tritt dabei Bromwasserstoff auf. Wird nach beendeter Reaktion die Flüssigkeit mit Eiswasser versetzt, so scheidet sich das entstandene Bromid in weißen Krystallen ab, die mit Wasserdampf flüchtig sind und auf Grund dieser Eigenschaften gereinigt werden können. Aus dem gleichen Gewicht Methylalkohol läßt sich das Monobromid gut umkrystallisieren, wenn man das Rohprodukt unter sehr schwachem Erwärmen in wenig Alkohol löst und die Lösung dann gleich stark abkühlt.

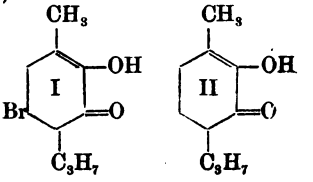
Digitized by Google

Die farblosen Krystalle schmelzen bei 77—78° und färben sich beim Aufbewahren an der Luft bald braun. Die Ausbeute ist gut.

I. 0,1958 g gaben 0,1508 AgBr.
II. 0,1846 g „ 0,1437 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{15}O_2Br$	Gef. I	Gef. II
Br	33,25	32,77	33,12

Dasselbe Bromid hat unzweifelhaft auch Cusmano beim Bromieren von Buccocampher in Chloroformlösung erhalten. Allerdings gibt er den Schmelzpunkt zu 85° an. Wir haben aber, auch wenn nach seinem Verfahren bromiert wurde, das obige Bromid von etwas niedrigerem Schmelzpunkt erhalten. Cusmano schreibt dem Bromid die Formel I zu[1]):



und geht dabei von der Voraussetzung aus, daß dem Buccocampher die von Semmler vorgeschlagene Formel II zukommt. In meiner früheren Abhandlung habe ich die Möglichkeiten diskutiert, welche Atomfiguration man den Verbindungen der Formel $C_nH_{2n-4}O_2$, zu denen der Buccocampher gehört, zuerteilen kann und hervorgehoben, daß auch andere Formeln in Betracht kommen. Jedenfalls hat man es mit recht labilen Verbindungen zu tun, die unter dem Einfluß von Reagenzien sich leicht verändern können. Man darf aber, wie schon einleitend bemerkt ist, die obige Formel eines ungesättigten Ketons den Betrachtungen zugrunde legen, wie Cusmano es tut. Die Cusmanosche Formel des *Monobromids* entbehrt jedoch der Wahrscheinlichkeit. Cusmano gründet sie auf die von ihm festgestellte Tatsache, daß dies weiße Mono-

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei 22. II. 569 (1913).

Digitized by Google

bromid bei der Behandlung mit Alkali in Oxythymochinon übergeht, und schließt daraus, daß bei der Umsetzung das Brom gegen OH ausgetauscht wird und gleichzeitig Oxydation eintritt, indem die ursprünglich entstandene hydroaromatische Verbindung in die aromatische übergeht.

Daß der Reaktionsmechanismus tatsächlich anders verläuft, geht aus folgendem hervor.

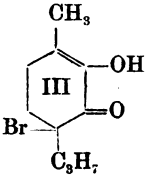
Wenn man das Monobromid bei Ausschluß von Wasser mit Pyridin erwärmt, so spaltet sich leicht Bromwasserstoff ab und es entsteht ein ziemlich farbloses Produkt, das nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure durch Wasserdampf übergetrieben werden kann. Dabei geht dann ein Öl von schwachem Geruch über, das fast ganz im Wasser gelöst bleibt. Äthert man aus, so hinterbleibt nach Entfernung des Äthers ein gelbes Öl, das sich bei Luftabschluß farblos in Alkali löst. Die alkalische Lösung färbt sich aber bei Luftzutritt und wird beim Einleiten von Sauerstoff kirschrot. Dabei scheiden sich auch in Alkali unlösliche Teile in kleiner Menge ab, die abfiltriert wurden. Säuert man das rote Filtrat an, so scheiden sich gelbe Flocken aus, die durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden können. In rohem Zustand lag der Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 173°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bildete sie Nadeln vom Schmelzp. 166—167°. Die Analyse stimmte auf Oxythymochinon[1]).

Aus diesem bei *Ausschluß von Wasser* eingeleiteten Reaktionsverlauf darf man schließen, daß die Bildung von Oxythymochinon aus dem Monobromid im ersten Schritt *nicht* auf dem Austausch von Brom gegen Hydroxyl beruht, sondern daß zunächst Bromwasserstoff abgespalten wird. Damit ist die Schlußfolgerung, die zur Annahme der Stellung 5 des Broms im Monobromid führte,

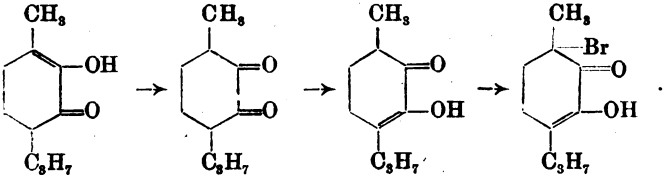
[1]) Bezüglich des Schmelzpunktes von Oxythymochinon liegen recht abweichende Angaben vor. Carstanjen gibt 187° an, Liebermann 183—184°. Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 79 (1877).

Digitized by Google

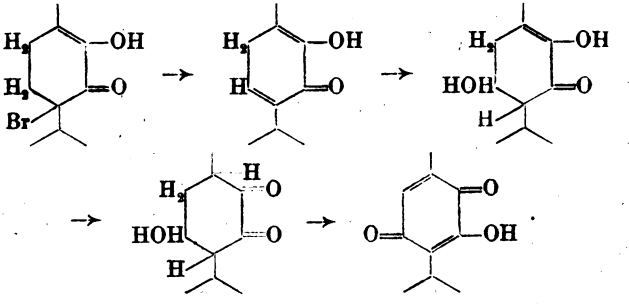
als nicht beweiskräftig nachgewiesen. An und für sich ist es auch viel wahrscheinlicher, daß beim Bromieren des Oxyketons das tertiäre Wasserstoffatom in der Stellung 4 substituiert wird, daß dem Monobromid also die Konstitution III



zukommt. Es ist auch nicht ganz ausgeschlossen, daß während der Reaktion Verschiebungen der Konfiguration eintreten, die zu einem Bromid mit der Stellung 1 im Molekül führen könnten:



Eine Verbindung, die unter Bromwasserstoffaustritt aus dem zuerst formulierten Bromid entstehen müßte, würde unter primärer Addition von Wasser und nachfolgender Oxydation und Bindungsverschiebung auch Oxythymochinon liefern können:



Man findet, daß bei solchem oder ähnlichem Reaktionsverlauf aus dem Bromid ebensogut nur eines der beiden isomeren Oxythymochinone entstehen könnte, als auch

Digitized by Google

ein Gemisch beider. Letzteres ist sogar nicht ganz unwahrscheinlich, da der Schmelzpunkt des erhaltenen Chinons nie ganz konstant war, was allerdings auch auf Beimengungen von Dioxythymochinon zurückgeführt werden könnte.

Wenn man das Monobromid statt mit Pyridin mit Natronlauge behandelt, so spielt sich der Vorgang ganz ähnlich ab. In einer Wasserstoffatmosphäre löst sich das Bromid in Natronlauge *fast farblos* auf. Erst bei Sauerstoffzutritt färbt sich die Flüssigkeit rot und wird beim Einleiten von Sauerstoff schnell vollkommen oxydiert. Beim Ansäuern der schließlich tiefrot gefärbten Flüssigkeit entsteht ein ockergelber Niederschlag. Dieser geht beim Behandelm mit Wasserdampf z. T. in Form gelber Kryställchen über, die zunächst bei 175°, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol nicht ganz scharf bei 166—167° schmolzen. Der nicht mit Wasserdampf flüchtige Reaktionsrückstand war nicht ganz unerheblich und stellte ein Öl vor, das nach dem Erkalten zu einer braunen Masse erstarrte. Dies, wohl höher molekulare, amorphe Produkt ist in Alkali mit brauner Farbe löslich.

2. *Monobromid* $C_{10}H_{15}BrO_2$(?), Schmelzp. 100—101°.

Beim Bromieren der Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ in Eisessiglösung wurde mehrfach die Entstehung eines Bromids beobachtet, dessen Eigenschaften von denen des eben beschriebenen Monobromids (Schmelzp. 77—78°) und denen des nachher zu beschreibenden Dibromids (Schmelzpunkt 44°) ganz erheblich abwichen. Ist es jenen beigemengt, so modifiziert es deren Eigenschaften, worauf zu achten ist. Die Entstehung dieses neuen hochschmelzenden Monobromids scheint wesentlich von den Temperaturbedingungen, unter denen man die Bromierung vornimmt, abzuhängen. Ziemlich sicher wird es erhalten, wenn man folgendermaßen verfährt.

1 g $C_{10}H_{16}O_2$ (Schmelzp. 82°) wird in 8 ccm Eisessig gelöst und auf 60° erwärmt. Dann fügt man so-

Digitized by Google

gleich eine Lösung von 2 Mol. Brom, in Eisessig gelöst, zu der Flüssigkeit. Es tritt heftige Bromwasserstoffentwicklung ein und die Flüssigkeit bleibt rötlich gefärbt. Nun fügt man Wasser bis zu beginnender Trübung hinzu und dann Äthyl-, oder auch Methylalkohol. Es fällt eine bald zu gelblichen Nädelchen erstarrende Substanz aus. Da diese in kaltem Alkohol außerordentlich schwer löslich ist, so kann man sie durch Auswaschen mit Alkohol von Beimengungen befreien. Schließlich krystallisiert man sie um, indem man in der etwa 5fachen Menge Chloroform, oder der 10fachen Menge Alkohol unter vorsichtigem Erwärmen löst und die Lösung sogleich stark abkühlt.

Das so dargestellte Bromid bildet gelbliche, seidige Kryställchen, die unter Zersetzung bei 100—101°, oder auch etwas höher schmelzen.

I. 0,1641 g gaben 0,1284 AgBr.
II. 0,1594 g „ 0,1232 AgBr.
III. 0,1470 g „ 0,1139 AgBr.

	Ber. für	Gef.		
	$C_{10}H_{15}O_2Br$	I	II	III
Br	32,35	33,10	32,89	32,97

Dieses Monobromid, dessen Wasserstoffgehalt noch nicht ermittelt ist, unterscheidet sich von dem vorher beschriebenen nicht nur durch seine außerordentliche Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln, sondern auch durch seine Unlöslichkeit in Alkali und dadurch, daß es mit Wasserdämpfen gar nicht flüchtig ist.

Wenn man dies gelbe Monobromid in Eisessiglösung weiter bromiert und zwar das Brom längere Zeit einwirken läßt, so erhält man ein farbloses festes Bromid, das sich in Alkohol viel leichter löst, nach dem Umkrystallisieren bei 162° schmilzt und in Alkali unlöslich ist. Diese Verbindung scheint ein Dibromid zu sein. Die Untersuchung ist aber noch nicht durchgeführt.

Digitized by Google

3. Dibromid, $C_{10}H_{14}Br_2O_2$, Schmelzp. 44—45°.

Zu diesem interessantesten Halogenderivat der Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ kann man auf verschiedenen Wegen gelangen. Entweder, man bromiert das bei 77° schmelzende Monobromid weiter, oder, was weit bequemer und zweckmäßiger ist, man läßt auf eine Lösung der Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ direkt einen Überschuß von Brom einwirken. Die Bromierung geht dabei nie über die Bildung des Dibromids hinaus, und nach beendeter Bromaufnahme, die von vornherein unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung einsetzt, kann man überschüssig vorhandenes Brom durch etwas schweflige Säure fortnehmen. Als Lösungsmittel kann man Eisessig verwenden, hat dabei aber Rücksicht darauf zu nehmen, daß sich dann auch leicht etwas von dem eben beschriebenen hochschmelzenden Monobromid bildet, dessen Anwesenheit die Reinigung erschwert.

Am sichersten gelangt man zu dem Dibromid in sehr reinem Zustand, wenn man in verdünnter ätherischer Lösung bromiert und nicht mehr als ein Gramm $C_{10}H_{16}O_2$ in einer Portion in Arbeit nimmt.

Man löst 1 g $C_{10}H_{16}O_2$ in 12 ccm Äther, läßt 1 ccm Brom hinzufließen und gießt nach beendeter Reaktion die Lösung in eine flache Schale aus. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt das Bromid zunächst gewöhnlich als Öl, das aber, namentlich nach dem Anreiben oder Animpfen schnell erstarrt. Man reibt es dann, um etwa noch anhaftendes freies Brom zu entfernen, mit schwefliger Säure durch, löst das abfiltrierte und abgepreßte Bromid in wenig Methylalkohol und kühlt die Lösung zwecks Krystallisation stark ab.

Das Dibromid krystallisiert ausgezeichnet in gelben etwas dichroitischen, grünstichigen Krystallen, die etwa das Aussehen der Pikrinsäure haben. Die Ausbeute ist sehr gut, verschlechtert sich aber, wenn man größere Mengen Substanz auf einmal bromiert.

Was die nachstehenden Analysen betrifft, so sind

Digitized by Google

die Bestimmungen 1 und 2 nach Carius ausgeführt, dagegen 3 und 4 nach einer Methode, die der nachgebildet wurde, die ich früher für die Halogenbestimmungen in Platinsalzen empfohlen habe[1]), d. h. das Bromid wurde durch Erwärmen mit einer Lösung von frisch bereitetem Natriummethylat in einem Kölbchen an aufsteigendem Kühler bis zur Zersetzung gekocht, der Alkohol entfernt und nach dem Ansäuern des Rückstandes mit Salpetersäure, ev. nach dem Filtrieren, das Brom durch Silbernitrat gefällt.[2])

I. 0,1637 g gaben 0,1892 AgBr.
II. 0,1385 g „ 0,1591 AgBr.
III. 0,1602 g „ 0,1849 AgBr.
IV. 0,1523 g „ 0,1757 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_2Br_2$	Gef. I	II	III	IV
Br	49,03	49,18	48,88	49,12	49,09

Es sei noch einmal hervorgehoben, daß man zu demselben Bromid gelangt, gleichgültig, ob man von reinem α- oder β-$C_{10}H_{16}O_2$ aus Menthon, oder ob man von natürlichem Buccocampher ausgeht.

Das Bromid ist für sich in reinem Zustand recht beständig. Man kann es in Eisessiglösung kochen, ohne daß eine wesentliche Zersetzung eintritt. Wird das Dibromid in Eisessiglösung mit Zinkstaub behandelt, so wird die Ausgangsverbindung $C_{10}H_{16}O_2$ zurückgebildet, die leicht abgeschieden und an ihren charakteristischen Eigenschaften erkannt werden kann.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 14, 753 (1881).

[2]) Bei allen Brombestimmungen, die in der nachfolgenden Abhandlung II aufgeführt sind, ist das Verfahren in folgender Weise abgeändert worden. Etwa 0,2 g Bromid werden in einem Kölbchen von etwa 50 ccm Inhalt mit 10 ccm Methylalkohol übergossen und durch einen damit verbundenen Rückflußkühler 0,1—0,2 g met. Natrium in kleinen Portionen eingetragen und dann $^1/_4$ Stunde im Wasserbad gekocht. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie oben angegeben. Die meisten Bromide alicyclischer Verbindungen dürften nach diesem Verfahren ihren Bromgehalt bequem zu bestimmen erlauben.

Digitized by Google

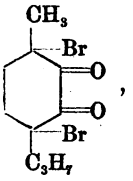
Erwärmt man das Bromid mit Pyridin (25 g Bromid und 50 g Pyridin) auf dem Wasserbade, so tritt nach einigen Minuten stürmische Reaktion ein und der Kolbeninhalt färbt sich dunkel. Nach beendeter Reaktion wurde die Masse mit etwas Wasser versetzt und mit Schwefelsäure angesäuert. Es fiel ein braunes, in Alkali lösliches Öl aus, das ausgeäthert und nach Entfernung des Äthers mit Wasserdampf behandelt wurde. Es ging dabei ein farbloses Öl über, das, aus dem Destillat wieder ausgeäthert, schließlich als bräunliches Öl gewonnen wurde. Bei der Destillation im Vakuum ging unter 11 mm die Hauptmenge zwischen 30—40° über. Dies Produkt war aber nicht analysenrein. Die Substanz ist in Alkali löslich und diese Lösung entsprechend oxydabel, wie die auf analoge Weise aus dem bei 77° schmelzenden Monobromid erhaltene Verbindung. Wurde in die Flüssigkeit Sauerstoff eingeleitet, so entstand auch in diesem Fall, außer entsprechenden Nebenprodukten, Oxythymochinon, mit den oben angegebenen Eigenschaften.

Verhalten des Dibromids, $C_{10}H_{14}Br_2O_2$, Schmelzp. 44°, *gegen Alkali.*

Das bei weitem charakteristischste Verhalten zeigt das Dibromid bei der Umsetzung mit wäßrigem Alkali, in dem sich das gepulverte Bromid schnell löst. Trägt man eine etwas größere Menge auf einmal in nicht zu verdünnte Kalilauge ein, so erfolgt eine überaus stürmische Reaktion, während der sich Dunkelfärbung und teilweise Zersetzung (unter Harzbildung) bemerklich macht, außerdem entsteht ein mit den sich entwickelnden Wasserdämpfen fortgehendes Öl, das an seinem Geruch und den chemischen Eigenschaften leicht als ein *cyclisches Keton* erkannt werden konnte.

Da man unter Berücksichtigung seiner Entstehung und der Farbe in dem Dibromid das Dibromorthodiketon,

Digitized by Google



als vorliegend annehmen konnte, so lag die Vermutung nahe, daß sich in Berührung mit Alkali hier eine ganz ähnliche Reaktion vollzogen habe, wie bei der Umsetzung von Dibrommenthon mit Alkali, d. h. daß durch eine Oxycarbonsäure hindurch ein Fünfringsystem entstanden sei. Das Keton konnte seine Entstehung einer sekundären Reaktion verdanken.

Diese Annahme hat sich nur in bezug auf den letzten Punkt bestätigt. Es ließ sich leicht nachweisen, daß bei der Umsetzung des Dibromids mit Alkali zunächst — und zwar unter den richtigen Versuchsbedingungen sehr glatt — eine schön krystallisierende Säure entsteht, die bei gewöhnlicher Temperatur zwar ganz beständig ist, aber sowohl beim Erhitzen für sich als auch beim Überhitzen ihrer Lösungen, oder konzentrierter Lösungen ihrer Salze, unter Entstehung des erwähnten Ketons zerfällt. Diese Zerfallsbedingungen sind aber gegeben, wenn man größere Mengen des Bromids mit konzentriertem Alkali auf einmal umsetzt, da dabei eine bedeutende Temperatursteigerung einsetzt. Es wurde daher nun das folgende Verfahren eingeschlagen.

Säure, $C_{10}H_{20}O_6$, Schmelzp. 88—89°.

Je 9 g reines, umkrystallisiertes und dann gepulvertes gelbes Dibromid (Schmelzp. 44—45°) wurden in kleinen Mengen unter Umschütteln allmählich in 75 ccm kalte verdünnte Kalilauge (bereitet durch Auflösen von 8 g Kali in 100 g Wasser) in der Weise eingetragen, daß mit einem erneuten Eintragen von Bromid gewartet wurde, bis alles vorher Eingetragene in Lösung gegangen war. Zur Umsetzung der angegebenen Menge braucht

Digitized by Google

man auf diese Weise einige Stunden, aber die Lösung färbt sich nur schwach, ohne daß eine Ölabscheidung erfolgt. Säuert man, wenn alles in Lösung gegangen ist, an und äthert mehrmals aus, so geht in das Lösungsmittel eine *Säure,* die sogleich gut krystallisiert, aber, namentlich in der bei der ersten Ausschüttelung gewonnenen Portion, etwas gefärbt und durch klebrige Bestandteile verunreinigt ist. Die gefärbten Anteile kann man entweder dadurch beseitigen, daß man die Säure von neuem in Wasser löst und die gefärbten Verunreinigungen mit wenig Äther aufnimmt, oder, was geringere Verluste bedingt, wenn man die gepulverte und getrocknete rohe Säure mit wenig Äther digeriert. Man kann so die Verunreinigungen fortwaschen und beim Umkrystallisieren aus der 4fachen Menge kochendem Wasser erhält man nun die Säure in prachtvoll ausgebildeten, wasserhellen Prismen vom Schmelzp. 88—89°. Die Ausbeute an roher Säure bleibt nicht viel hinter der theoretischen zurück.

I. 0,1149 g gaben 0,2122 CO_2 und 0,0915 H_2O.
II. 0,1327 g „ 0,2446 CO_2 „ 0,1068 H_2O.
III. 0,1271 g „ 0,2404 CO_2 „ 0,1010 H_2O.
IV. 0,1229 g „ 0,2268 CO_2 „ 0,0982 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O_6$	Gef. I	II	III	IV
C	50,81	50,37	50,27	51,50	50,33
H	8,53	8,91	9,00	8,89	8,94

Die Analysen stimmen also auf die Formel $C_{10}H_{20}O_6$ für die analysierte Säure. Daß diese ein Hydrat ist, geht schon daraus hervor, daß sie beim Krystallisieren aus ganz trockenen Lösungsmitteln sirupös heraus zu kommen pflegt, dieser Sirup aber beim Anrühren mit Wasser, oder beim Herauskommen aus feuchtem Äther erstarrt. Ebenso weist die, allerdings nicht ganz befriedigende Analyse des in Wasser ziemlich löslichen und lichtempfindlichen Silbersalzes, das aus Wasser umkrystallisiert werden kann, darauf hin, daß man die Formel der Säure in $C_{10}H_{18}O_5 + 1\,H_2O$ auflösen darf. Für das

Digitized by Google

nicht leicht zu reinigende Silbersalz wurden folgende Werte gefunden:

I. 0,1584 g gaben 0,2104 CO_2 und 0,0752 H_2O und 0,0526 Ag.
II. 0,1534 g „ 0,0505 Ag.
III. 0,1423 g „ 0,0471 Ag.

	Ber. für $C_{10}H_{17}O_5Ag$	Gef. I	II	III
C	36,92	36,23	—	—
H	5,27	5,31	—	—
Ag	33,19	33,21	32,91,	33,10

Die reine Säure läßt sich aus der 4fachen Menge kochenden Wassers gut umkrystallisieren. Ihre alkalische Lösung liefert mit Jod die Jodoformreaktion. Eine wäßrige Lösung ist gegen Permanganat einige Zeit beständig, wobei eine Ketonsäure auftritt, die ein sehr lösliches Semicarbazon gibt. Die Säure wird aber leicht weitgehend abgebaut. Dasselbe gilt für ihre Oxydation vermittelst Chromsäure.

Beim Erhitzen für sich spaltet die Säure zunächst Wasser ab, dann Kohlendioxyd, und es entsteht das schon erwähnte Keton. Eine entsprechende Zersetzung findet statt, wenn man die Säure mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure oder ihre Lösungen in konzentriertem Alkali erwärmt.

Keton $C_9H_{14}O$.

Für die Darstellung dieses Ketons hat es sich am bequemsten erwiesen, die Säure der trocknen Destillation zu unterwerfen. Das dabei überdestillierende Keton kann man, zwecks Reinigung, direkt mit Semicarbazidlösungen versetzen, oder es vorher durch Destillation mit Wasserdampf reinigen.

Die Bildung des *Semicarbazons* erfolgt sehr langsam und das sich ausscheidende Produkt ist gelb gefärbt. Es wird abfiltriert, getrocknet und mit Äther ausgewaschen, wobei das gelb gefärbte Produkt sich fortwaschen läßt, während man den farblosen Rückstand

Digitized by Google

durch Krystallisation aus Alkohol reinigt, worin er ziemlich löslich ist.

Das so erhaltene Semicarbazon schmolz bei 183—184°.

I. 0,1090 g gaben 0,2458 CO_2 und 0,0881 H_2O.
II. 0,1034 g „ 0,2340 CO_2 „ 0,0848 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{17}N_3O$	Gef. I	Gef. II
C	61,49	61,50	61,72
H	8,78	9,04	9,10

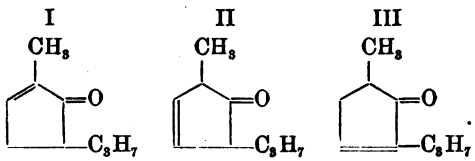
Das aus dem Semicarbazon regenerierte Keton, $C_9H_{14}O$, siedete bei 188,5—189° und zeigte $n_D = 1{,}4660$ bei 20°.

Bei der Behandlung mit Palladiumwasserstoff nahm es leicht Wasserstoff auf. Es entstand dabei ein gesättigtes Keton $C_9H_{16}O$, dessen Eigenschaften mit denen des *Dihydrocampherphorons* übereinstimmten. Der Schmelzpunkt des sich langsam bildenden Semicarbazons wurde, je nach der Art des Erhitzens, bei 196—197° oder 200° gefunden. Das Semicarbazon erlitt keine Schmelzpunktserniedrigung, wenn es mit einem entsprechenden Präparat aus Dihydrocampherphoron gemischt wurde. Die Analyse ergab:

I. 0,1094 g gaben 0,2449 CO_2 und 0,0996 H_2O.
II: 0,1148 g „ 0,2560 CO_2 „ 0,0998 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{19}N_3O$	Gef. I	Gef. II
C	60,88	61,05	60,82
H	9,71	10,18	9,72

Die Überführbarkeit des ungesättigten Ketons, $C_9H_{14}O$, in Dihydrocampherphoron zeigt, daß in ihm der Sauerstoff zwischen der Methyl- und Isopropylgruppe steht. Festzustellen bleibt demnach nur die Lage der Äthylenbindung. Drei Fälle sind möglich:



Davon ist I oder das *Δ^5-Methylisopropylcyclopentenon-2*

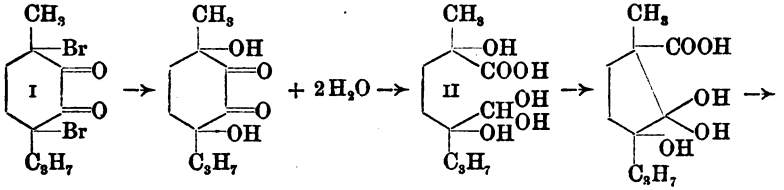
Digitized by Google

bekannt.[1]) Es hat andere Eigenschaften als die für unser Keton gefundenen. II ist unbekannt, die Lage der Äthylenbindung in Δ^4 darf aber als recht unwahrscheinlich bezeichnet werden. III oder das *Δ^3-Methylisopropylcyclopentenon-2 = Pulegenon* zeigt Eigenschaften[2]), die mit den beobachteten nahe übereinstimmen, nämlich: Siedep. 189 bis 190°; $n_D = 1{,}4645$; Semicarbazon: Schmelzp. 183 bis 184°.

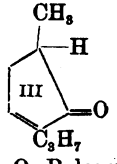
Es darf also wohl Identität angenommen werden.

Wie man sich die Bildung von Pulegenon aus der Säure $C_{10}H_{18}O_5 + H_2O$ zu denken und die Konstitution der letzteren vorzustellen hat, davon kann man sich etwa folgendes Bild machen.

Nimmt man an, daß dem gelben Dibromid, Schmelzpunkt 44°, die Formel I zukommt, so könnte sich bei dessen Umsetzung mit Alkali folgender Reaktionsverlauf vollziehen:



$C_{10}H_{14}Br_2O_2$ $\qquad$ $C_{10}H_{20}O_6$



$C_9H_{14}O$, Pulegenon,

d. h. es entstände aus dem Bromid das Hydrat einer offenen Dioxyaldehydocarbonsäure (II), die unter Kondensation in einen Fünfring und unter gleichzeitiger Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasser leicht in Pulegenon (III) übergehen könnte.

[1]) Diese Annalen **369**, 96 (1909); **379**, 194 (1911).

[2]) Diese Annalen **327**, 133 (1903).

Digitized by Google

Ob diese Erklärung zulässig ist, können erst weitere Versuche lehren. Gegen die Auffassung der Säure $C_{10}H_{16}O_6$ als einer Aldehydosäure spricht einigermaßen der Umstand, daß der Säure nicht so stark reduziernde Eigenschaften zukommen, als man von einer Verbindung der Formel II erwarten sollte.

Da die Umsetzung der Bromverbindungen aus dem $C_{10}H_{16}O_2$ aus Menthon zu so bemerkenswerten Resultaten geführt hatte, lag es nahe zu untersuchen, ob die aufgefundene Reaktion sich nicht würde verallgemeinern und auf alle analogen Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$, die a. a. O. beschrieben worden sind, würde übertragen lassen. Vorläufig konnten nur einige orientierende Versuche mit der schön krystallisierenden Verbindung angestellt werden, die man aus dem zweifach bromierten *1,2-Methylcyclohexanon* ableiten kann.[1])

Aus dieser bei 62—63° schmelzenden Verbindung $C_7H_{10}O_2$ kann man, je nach der Art des Bromierens, verschiedene Bromide erhalten.

Bei der Einwirkung eines Überschusses von Brom auf die ätherische Lösung von $C_7H_{10}O_2$ entstand unter starker Bromwasserstoffentwicklung ein auch in warmem Äther nicht ganz leicht lösliches Bromid, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren unter vorheriger Sinterung bei 115—116° schmolz. Das Bromid bildet, aus Äther oder Eisessig umkrystallisiert, dicke, gelbe, sechsseitige Platten und erwies sich als Tribromid:

0,1873 g gaben 0,2923 AgBr.

	Ber. für $C_7H_7Br_3O_2$	Gef.
Br	66,12	66,41

In Alkali löste sich das Tribromid unter Entstehung einer Säure auf, die sich aber als bromhaltig erwies. Bei der Reduktion des Tribromids in Eisessiglösung mit Zink wurde die Ausgangsverbindung $C_7H_{10}O_2$ zurückerhalten.

---

[1]) Diese Annalen **414**, 314 (1918).

Digitized by Google

Wird das $C_7H_{10}O_2$ mit nur 1 Mol. Brom behandelt, so erhält man u. a. ein farbloses Bromid, das in Äther viel löslicher ist als das Tribromid und nach dem Umkrystallisieren Nadeln bildet, die unter starker vorheriger Braunfärbung bei 180° schmelzen. Auch diese Verbindung löst sich in Alkali, und bei Luftzutritt wird unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit Sauerstoff aufgenommen. Beim Ansäuren fällt dann eine gelbe, mit Wasserdampf flüchtige Verbindung, die ein Oxychinon sein dürfte.

Das z. Z. zu Gebote stehende Material hat es noch nicht erlaubt, diese Reaktionen weiter zu verfolgen. Das wenige Mitgeteilte deutet aber schon darauf hin, daß eine Verallgemeinerung der neu beschriebenen Reaktionen durchführbar sein dürfte.

II. Untersuchungen in der Eucarvonreihe.

(Mitbearbeitet von *Max Staudacher*.)

Die vor einiger Zeit mitgeteilten Untersuchungen über das Verhalten der halogenisierten Ringketone gegen wäßriges Kali[1]) haben neuerdings in der Eucarvonreihe etwas gefördert werden können, worüber nachstehend berichtet werden soll.

I. Verhalten des Additionsprodukts von Brom zu β-Dihydroeucarvon gegen Kali.

In einer vorhergehenden Arbeit[2]) wurde ein neues Dihydroeucarvon beschrieben, das man gewinnt, indem man Eucarvoxim mit Palladium-Wasserstoff reduziert und das dabei im ersten Schritt entstehende, bei 122 bis 123° schmelzende β-Dihydroeucarvoxim hydrolysiert.

Für das β-Dihydroeucarvon konnte die Formel I (s. u.) aufgestellt werden. Das ungesättigte Keton addiert leicht Brom. Zur Gewinnung des Additionsprodukts wurde z. B. folgendermaßen verfahren.

---

[1]) Diese Annalen **414**, 271, 296, 367 (1918).

[2]) Diese Annalen **403**, 91 (1914).

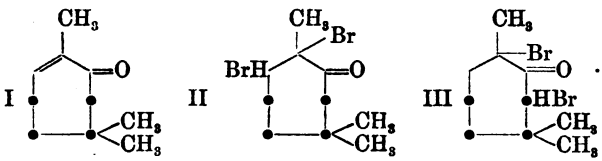
Digitized by Google

11 g Keton wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung mit Eis 3,5 ccm Brom (1 Mol.) tropfenweise hinzugefügt. Das Halogen wird glatt aufgenommen. Man gießt die erhaltene Lösung dann in Eiswasser, dem ein wenig schweflige Säure zugesetzt ist, um etwas überschüssig vorhandenes Brom zu binden. Das neue Dibromid fällt farblos aus, erstarrt bald und wird nach dem Abpressen aus Methylalkohol unter Zusatz von etwas Äther umkrystallisiert. Die prismatischen Krystalle schmelzen bei 71—72°.

0,2232 g gaben 0,2686 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{16}Br_2O$	Gef.
Br	51,24	51,21

Dies Bromid, dem die Formel (II) eines *1,7-Dibrom-1,4,4-trimethylcycloheptanons-2* zuzuschreiben ist, ist *isomer* mit dem durch direkte Bromierung von Tetrahydroeucarvon erhaltenen, bei 68° schmelzenden Bromid III, über dessen Verhalten gegen Kali neulich schon Mitteilung gemacht wurde.[1]) (Siehe auch unten.)



Das neue Dibromid (II) vom Schmelzp. 71—72° setzt sich mit Kali leicht um. Zu dem Zweck wurden z. B. 12 g Bromid mit 8 g Kali und 400 g Wasser in einer Kupferblase[2]) 10 Minuten unter Erwärmung mit Wasserdampf geschüttelt, der Dampf dann abgestellt und noch etwa $^1/_2$ Stunde weiter geschüttelt und die abgekühlte Flüssigkeit verarbeitet. Die Umsetzung erfolgt nach zwei Richtungen.

Es entstehen *flüchtige* Verbindungen, die entweder durch direktes Abblasen mit Wasserdampf aus der alkalischen Flüssigkeit gewonnen werden können, oder

[1]) Diese Annalen 414, 373 (1918).

[2]) Diese Annalen 414, 309 (1918).

Digitized by Google

diese wird ausgeäthert und nach der Entfernung des Äthers der Rückstand durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Am Alkali gebunden, findet sich eine *Säure.*

1. Flüchtige Produkte.

Die flüchtigen Produkte haben noch nicht in genügender Menge gewonnen werden können, um deren Eigenschaften und Konstitution sicherzustellen. Es sei daher vorläufig nur folgendes mitgeteilt. Die Hauptmenge der flüchtigen Anteile besteht aus einem halogenfreien *Keton.* Dies Keton hat keine Ähnlichkeit mit einem Keton der Eucarvonreihe. Es ist also nicht einfach Bromwasserstoff abgespalten, oder etwa unter Rückbildung von Dihydroeucarvon das Halogen herausgeschnitten worden. Vielmehr hat eine weitergehende Umsetzung stattgefunden. Im Gegensatz zu den cyclischen Ketonen, die das Sauerstoffatom im Ring tragen, und die meist langsam an Semicarbazid gehen, bildet das aus dem Dibromid entstandene Keton fast augenblicklich ein *Semicarbazon,* wenn man es mit wäßrigen essigsauren Semicarbazidlösungen unter Zusatz von ein wenig Alkohol schüttelt.

Das Semicarbazon, das ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol und auch reichlich in Äther löslich ist, schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei 194—195°. Die Analysen des einheitlich aussehenden und glatt schmelzenden Präparats ergaben auffallenderweise untereinander etwa ∞ abweichende Werte, was möglicherweise darauf zurückzuführen ist, daß die Substanz sich sehr leicht hydrolysiert, und wenn sie z. B. feucht auf dem Wasserbad getrocknet wird, deutlichen Ketongeruch entwickelt. Im Durchschnitt der Analysen wurde gefunden: 59,44% C und 9,47% H.

(Für $C_{11}H_{19}O_2N_3$ berechnet sich: 58,63% C und 8,50% H;
für $C_9H_{17}ON_3$ „ „ 58,97% C „ 9,36% H.)

Da noch nicht genügend Substanz vorlag, um das freie Keton durch das Semicarbazon hindurch in ganz

Digitized by Google

reinem Zustand herzustellen und seine Eigenschaften festzulegen, kann über seine Natur noch nichts Bestimmtes ausgesagt werden. Die Verbindung riecht campherartig. Die schnelle Semicarbazonbildung spricht dafür, daß eine kettenförmige Verknüpfung vorliegt oder daß der Sauerstoff in der Seitenkette sich befindet.

Gegen Permanganat verhält das Keton sich *ungesättigt.* Bei Gegenwart von Palladium addiert es leicht Wasserstoff. Das dabei entstehende gesättigte Keton gab ein Semicarbazon vom Schmelzp. 196—197°.

2. *Säure* $C_{10}H_{16}O_2$.

Der durch Ausschütteln mit Äther von flüchtigen Stoffen und von Verunreinigungen befreite alkalische Reaktionsrückstand wird angesäuert und die saure Flüssigkeit ihrerseits mit Äther ausgeschüttelt. Dieser nimmt eine *Säure* auf, die nach Entfernung des Äthers durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und aus dem Destillat wieder mit Äther aufgenommen werden kann. Nach Verdunsten des Lösungsmittels erhält man eine schnell erstarrende farblose Säure, die sich sehr gut aus wenig Eisessig unter Hinzufügen einiger Tropfen Wasser umkrystallisieren läßt. Die Säure schmilzt dann bei 104 bis 105°.

0,1405 g gaben 1,3686 CO_2 und 0,1222 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$	Gef.
C	71,37	71,55
H	9,59	9,73

Die Säure verhält sich ungesättigt gegen Permanganat, addiert aber nur sehr langsam Brom. Bei sehr vorsichtiger Oxydation mit Permanganat entsteht daraus u. a. eine Säure vom Schmelzp. 201—202°.

Die angegebenen Eigenschaften erinnern sehr an die, welche Tiemann und Semmler für die aus Citral gewonnenen *α-Cyclogeraniumsäure* (Isogeraniumsäure) angeben. Deren Schmelzpunkt bestimmten sie anfangs zu

Digitized by Google

103,5°[1]), später zu 106°[2]), den der durch Oxydation aus ihr gewonnenen Dioxysäure zu 198—200°.[3])

Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurde die α-Cyclogeraniumsäure dargestellt. Man erhält sie sehr schnell, wenn man das durch Wasserspaltung mit Essigsäureanhydrid aus dem Citraloxim gewonnene und durch Vakuumdestillation gereinigte Nitril mit alkoholischem Kali verseift und die entstandene Geraniumsäure bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden mit 65 bis 70prozentiger Schwefelsäure durchschüttelt, die dabei entstehende feste Säure abfiltriert, durch Destillation mit Wasserdampf reinigt und aus Essigsäure umkrystallisiert. Die so dargestellte ungesättigte α-Cyclogeraniumsäure schmolz bei 104—105° und erlitt, mit der gleich schmelzenden Säure aus β-Dihydroeucarvondibromid gemischt, keine Schmelzpunktsdepression. An der Identität beider Säuren ist demnach kaum zu zweifeln, wenn es auch wünschenswert ist, sie durch Vergleichung von Derivaten ganz sicherzustellen, wozu die zur Verfügung stehende Menge der Säure aus dem Bromid eben nicht ausreichte.

Bei der Gelegenheit wurde festgestellt, daß die α-Cyclogeraniumsäure sich durch Palladiumwasserstoff gut zu der gesättigten *1,3,3-Trimethylcyclohexancarbonsäure-2* reduzieren läßt. Die *gesättigte* Säure schmilzt bei 82—83°.

0,1113 g gaben 0,2874 CO_2 und 0,1030 H_2O.

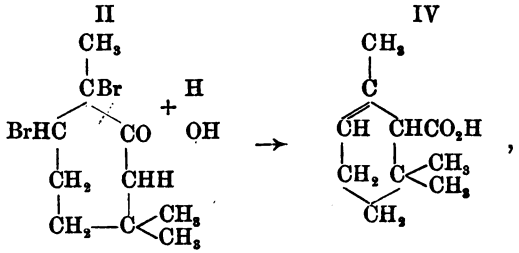
	Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$	Gef.
C	70,54	70,45
H	10,65	10,36

Die Entstehung von α-Cyclogeraniumsäure (IV) aus dem Dibromid (II) läßt sich leicht deuten, wenn man dem β-Dihydroeucarvon die von mir angenommene Formel (I) gibt. Man hätte unter Hydrolyse Ringsprengung zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 2 des Siebenrings

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 2725 (1893).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3713 (1900).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3716 (1900).

Digitized by Google

anzunehmen und unter BrH (bzw. OH_2)-Austritt erneuten Ringschluß zum Sechsring der ungesättigten Carbonsäure:



wobei es dahingestellt bleiben kann, ob beide Brom-, atome im Dibromid zunächst durch OH vertreten werden oder ob das Brom unmittelbar als Bromwasserstoff abgespalten wird.

Tribromid $C_{10}H_{15}Br_3O$.

Wenn dem Additionsprodukt von Brom an β-Dihydroeucarvon die Formel II zukommt, so sollte es der weiteren direkten Bromierung zugänglich sein, da neben dem Carbonyl noch ein CH_2 steht, in dem, nach den bisherigen Erfahrungen, die Substitution eines Wasserstoffatoms durch Halogen müßte Platz greifen können. Das trifft nun auch zu. Wenn man zu einer Eisessiglösung des Bromids vom Schmelzp. 71° Brom hinzusetzt, so verschwindet das Brom in der Kälte zwar nicht sofort, wohl aber beim Erwärmen. 5 g Dibromid wurden in 25 ccm Eisessig gelöst, fast zum Sieden erhitzt und dann langsam 1 Mol. Brom hinzugegeben. Dann gießt man die Flüssigkeit *sofort* auf Eis, anderenfalls kann plötzliche Zersetzung unter Schwarzfärbung eintreten.

Das ausgeschiedene, mit Wasser und schwefliger Säure gewaschene Bromid erstarrt und schmilzt nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Methylalkohol nach vorherigem Sintern bei 104—105°.

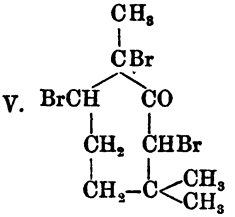
0,1202 g gaben 0,1736 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{15}Br_3O$	Gef.
Br	61,38	61,48

Digitized by Google

Man darf diesem Bromid die Formel V zuschreiben.

V.



Beim Schütteln mit 2prozentigem Kali bei 70° wird das Bromid nur langsam angegriffen. Dabei bildet sich u. a. eine krystallisierte, gegen 170° schmelzende Säure.

Besonders erwähnt zu werden verdient, daß unter denselben Bedingungen, unter denen das Dibromid (II) aus Dihydroeucarvon ein Tribromid liefert, das isomere Dibromid (III), das durch direktes Bromieren von Tetrahydroeucarvon entsteht, einer weiteren Bromaufnahme sich unzugänglich zeigte.

II. Umsetzung des Dibromids $C_{10}H_{16}Br_2O$ aus Tetrahydroeucarvon, Schmelzp. 68°, mit Kali.

Wie schon früher[1]) angegeben wurde, entstehen, wenn man das durch direktes Bromieren von Tetrahydroeucarvon gewonnene Dibromid (III) vom Schmelzp. 68° mit Kali schüttelt, neben einer Säure $C_{10}H_{16}O_2$ vom Schmelzp. 91,5—92,5° auch *flüchtige* Produkte, die damals noch keine Berücksichtigung fanden, und über die nunmehr einiges mitgeteilt werden kann.

1. Flüchtige Produkte.

Um diese in einiger Menge zu erhalten, wurde in folgender Weise verfahren. 50 g Dibromid wurden mit 34 g Kali und 1700 ccm Wasser in der Kupferblase 5 Minuten unter Dampfzufuhr geschüttelt und nach abgestelltem Dampf noch $^3/_4$ Stunden. Dann wurden die flüchtigen Produkte mit Dampf übergetrieben. Aus dem alkalischen Rückstand läßt sich durch Ausäthern

[1]) Diese Annalen **414**, 373 (1918).

Digitized by Google

noch etwas von einem dicken Öl gewinnen, das noch keine Berücksichtigung gefunden hat. Das die flüchtigen Anteile enthaltende Dampfdestillat reagiert *nicht* [wie die entsprechend aus hexacyclischen Ketondibromiden gewonnenen[1])] mit Ferrichlorid. Es wurde ausgeäthert und nach der Entfernung des Äthers fraktioniert, wobei sich ergab, daß man es mit einem *Gemenge* zu tun hat. Beim Destillieren unter 8 mm wurde ein wesentlich zwischen 35—75° und ein zweiter von 93—95° siedender Anteil erhalten. Die in geringer Menge vorhandene erste Fraktion war farblos, roch kohlenwasserstoffartig und siedete unter gewöhnlichem Druck in der Hauptmenge bei 138 bis 140°. Man hat es hier wohl mit einem infolge einer sekundären Reaktion (innere Kondensation eines intermediär entstandenen Ketons?) auftretenden Kohlenwasserstoff zu tun. Doch muß das dahingestellt bleiben, da die erhaltene Menge zur Herstellung eines einwandfrei reinen Analysenmaterials nicht ausreichte.

Die zweite Fraktion zeigte, bei gewöhnlichem Druck destilliert, einen unregelmäßigen, bis gegen 230° hinaufgehenden Siedepunkt. Sie war lebhaft *gelb* gefärbt und besaß hohe Dichte. Gefunden wurde:

$$d = 0{,}988 \text{ und } n_D = 1{,}4813 \text{ bei } 20°.$$

Diese Daten dürfen nur als annähernde betrachtet werden.

Charakteristische Derivate konnten aus diesem Präparat bisher nicht erhalten werden. Zwar ging es langsam an Semicarbazid; das entstehende Produkt war jedoch harzartig und für eine weitere Untersuchung nicht geeignet. Die gelbe Verbindung verhielt sich stark ungesättigt und schien an der Luft ziemlich veränderlich zu sein. Daher wurde der in letzter Zeit mit solchem Vorteil eingeschlagene Weg beschritten und die Substanz mit Palladium-Wasserstoff der Reduktion unterworfen. Der Wasserstoff wurde gut aufgenommen und es entstand ein

[1]) Diese Annalen **414**, 303 (1918).

Digitized by Google

nunmehr ganz farbloses Präparat, das zwar noch keinen konstanten Siedepunkt aufwies, aber in der Hauptmenge zwischen 223—225° überging. Diese (noch nicht völlig einheitliche) Fraktion zeigte:

$$d = 0{,}9690 \text{ und } n_D = 1{,}4690 \text{ bei } 20°.$$

Mit Semicarbazid lieferte sie schnell ein *Semicarbazon*, das sich auch als nicht ganz einheitlich erwies. Der in Alkohol schwer lösliche Anteil zeigte nach mehrfachem Umkrystallisieren den Schmelzp. 212—213° und gab bei der Analyse folgende Werte:

I. 0,1205 g gaben 0,2770 CO_2 und 0,1045 H_2O.
II. 0,0675 g „ 0,1553 CO_2 „ 0,0586 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{21}ON_3$	Gef. I	Gef. II
C	62,51	62,71	62,77
H	10,02	9,70	9,72

Die etwas niedriger schmelzenden Anteile des Semicarbazons wiesen geringeren Kohlenstoffgehalt auf.

Das zwischen 223—225° siedende Präparat lieferte auch ein in Alkohol sehr lösliches *Oxim*, das, aus sehr verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, bei 55—56° schmolz.

Gegen Chromsäure ist die Verbindung sehr beständig. Von Permanganat, bei Anwesenheit von etwas freiem Alkali, wird sie leicht angegriffen. Unter den Oxydationsprodukten tritt eine flüchtige wie Isobuttersäure riechende Fettsäure auf und eine nicht flüchtige, die bisher keine Neigung zum Erstarren zeigte.

Man hat es hier also unzweifelhaft mit einem *Keton* zu tun. Die sehr hohe Dichte, die leichte Semicarbazonbildung und auch der Geruch der Substanz weisen darauf hin, daß man es wohl mit einem cyclischen Keton, dessen Sauerstoff in der Seitenkette steht, zu tun hat, und dem vielleicht etwas Oxyketon beigemengt ist. Zu beachten bleibt, daß bei der Reduktion der direkt aus dem Dibromid entstandenen gelben Verbindung — falls diese noch Hydroxyl enthält — ein Austausch von OH gegen

Digitized by Google

H stattgefunden haben könnte, oder auch, daß bei der Semicarbazonbildung Wasser abgespalten wird. Eine Entscheidung dieser Fragen war mit dem vorliegenden Material noch nicht zu erzielen. Zweifellos ist aber, daß die Verbindung nicht etwa identisch ist mit dem neulich beschriebenen[1]), ähnliche Konstanten aufweisenden Monooxytetrahydroeucarvon, dessen bei 193° schmelzendes, in größeren Krystallen erhältliches Semicarbazon sich zudem durch große Löslichkeit selbst in verdünntem Alkohol auszeichnet.

2. *Säure* $C_{10}H_{16}O_2$, Schmelzp. 91,5—92,5°.

Aus der alkalischen, bei der Umsetzung von Tetrahydroeucarvondibromid (Schmelzp. 68°) mit Kali nach Entfernung der flüchtigen und mit Äther ausschüttelbaren Produkte hinterbleibenden Flüssigkeit erhält man, wie letzthin schon angegeben wurde[2]), eine mit Wasserdampf flüchtige Säure, die man nach dem Ansäuern und Ausziehen mit Äther zweckmäßig durch das Ammoniaksalz hindurch reinigt. Auch der so gereinigten Säure haften aber noch leicht dunkel gefärbte Fremdsubstanzen an, die nicht flüchtig mit Wasserdampf sind, dabei die Säure umhüllen und ihr Hinübergehen mit den Dämpfen sehr erschweren. Es hat sich nun erwiesen, daß man diese störenden Verunreinigungen leicht dadurch entfernen kann, daß man die noch gefärbte Säure mit starkem wäßrigen Ammoniak in Lösung bringt. Wenn man die Lösung dann vorsichtig mit Schwefelsäure neutralisiert, fallen die Verunreinigungen zuerst aus. Man filtriert nun ab und fällt aus dem Filtrat die Säure, die dann durch Destillation mit Wasserdampf, oder auch nach dem Trocknen durch Destillation in gutem Vakuum, bequem gereinigt werden kann. Schließlich krystallisiert man aus wenig Eisessig unter Zusatz einiger Tropfen

[1]) Diese Annalen **414**, 370 (1918).
[2]) Diese Annalen **414**, 373 (1918).

Digitized by Google

Wasser um. Um näheren Aufschluß über die Natur dieser Säure zu erhalten, die isomer mit der aus dem Dibromid vom Schmelzp. 71—72° gewonnenen (α-Cyclogeraniumsäure) ist (s. oben), wurde versucht, sie durch Oxydation abzubauen. Während die isomere α-Cyclogeraniumsäure sich sehr leicht weiter oxydieren läßt, erweist sich die bei 91—92° schmelzende Säure $C_{10}H_{16}O_2$ Permanganat gegenüber recht beständig. Man erreicht aber eine Oxydation, wenn man in alkalischer Lösung arbeitet. Auch bei vorsichtigster Oxydation (mit nur 1 Atom O) entstand indes dabei immer ein *Gemenge* von Säuren, weil das zuerst entstehende Oxydationsprodukt leichter von Oxydationsmitteln angegriffen wird als die Säure $C_{10}H_{16}O_2$. Es gelang, 3 Säuren zu isolieren: 1. $C_{10}H_{16}O_3$, Schmelzpunkt 159—160°; 2. $C_{10}H_{14}O_3$, Schmelzp. 187° und 3. eine leichter lösliche, bisher nur in sehr kleiner Menge erhaltene und noch nicht analysierte vom Schmelzp. 90 bis 91°.

Verfahren wurde in folgender Weise.

5,2 g der Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (Schmelzp. 91,5—92,5°) wurden in wenig Natronlauge gelöst, mit Wasser verdünnt und dazu sehr allmählich (im Verlauf einiger Stunden) eine $1^1/_2$prozentige Lösung von 3,3 g Permanganat (1 Atom Sauerstoff) gefügt. Bei jedem Permanganat-Zusatz färbt sich die Lösung grün, die Färbung verschwindet langsam unter Abscheidung von Braunstein. Wenn alles Permanganat verbraucht ist, filtriert man vom Braunstein ab und säuert an. Dabei fällt etwa die Hälfte der ursprünglich angewandten Säure unverändert aus. Man filtriert von dieser sogleich ab und schüttelt das saure Filtrat mit Äther einmal aus. In den Äther geht noch etwas vorhandene Ausgangssäure und ein Teil der durch die Oxydation entstandenen. Um letztere zu gewinnen, destilliert man den Äther ab und leitet durch den Rückstand Wasserdampf, bis die damit flüchtige Säure $C_{10}H_{16}O_2$ entfernt ist. Durch Einengen des Rückstands erhält man das Oxydationsprodukt. Die Haupt-

Digitized by Google

menge der neu entstandenen Säuren gewinnt man, indem man die einmal ausgeätherte saure Lösung wieder mit Pottasche neutralisiert, eindampft, die organischen Salze mit Alkohol auszieht und in üblicher Weise aus den alkohollöslichen Salzen die Säure in Freiheit setzt und gut ausäthert.

Das entstandene Säuregemisch durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser oder aus Alkohol zu trennen, hat sich als schwierig herausgestellt. Man erhält dabei unglatt schmelzende Präparate und Trübung aufweisende Krystalle, die beim Schmelzen (meist um 170°) mehr oder weniger Zersetzungserscheinungen zeigen. Besser gelingt es, das erste Oxydationsprodukt zu fassen, wenn man das trockne Säuregemisch verschiedene Male mit wenig Äther digeriert und die in Äther am schwersten löslichen Anteile dann aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so durchsichtige, prismatische Krystalle, die bei 159—160° schmelzen und, etwas über den Schmelzpunkt erwärmt, sich unter Gasentwicklung (Wasserabgabe?) zersetzen.

I. 0,1020 g gaben 0,2448 CO_2 und 0,0792 H_2O.
II. 0,1165 g „ 0,2778 CO_2 „ 0,0872 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_3$	Gef. I	Gef. II
C	65,18	65,47	65,05
H	8,76	8,69	8,38

Diese Säure ist demnach aus $C_{10}H_{16}O_2$ durch Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff (Bildung einer Hydroxylgruppe) entstanden.

Die Säure zersetzt sich (namentlich im unreinen Zustand) nicht nur beim trocknen Erhitzen, sondern u. a. auch beim Kochen mit zum Lösen ungenügenden Mengen Wassers, oder beim Erwärmen mit mäßig konz. Schwefelsäure, wobei das Auftreten kleiner Mengen Öl von ketonartigem Geruch beobachtet wurde.

Viel leichter als das erste Oxydationsprodukt, $C_{10}H_{16}O_3$, ist die *zweite Säure*, $C_{10}H_{14}O_3$, in ganz reinem Zustand zu

Digitized by Google

isolieren. Man hat nur nötig, ihr beigemengte Säure $C_{10}H_{16}O_3$ durch Oxydation mit Chromsäure in $C_{10}H_{14}O_3$ überzuführen, was sich sehr schnell und leicht bewerkstelligen läßt.

Möglichst reine Säure $C_{10}H_{16}O_3$ wurde in wenig Natronlauge gelöst, unter Hinzufügen von 2 Mol. Kaliumdichromat auf 3 Mol. Säure. Dann wurde die mäßig verdünnte Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und auf dem Wasserbad erwärmt, bis eine rein grüne Farbe eingetreten war. War die Lösung nicht zu verdünnt, so krystallisiert aus ihr nach dem Erkalten nun die neue Säure in derben Kryställchen aus, die abfiltriert werden. Den Rest gewinnt man durch Ausschütteln der Lösung mit Äther.

Die Säure $C_{10}H_{14}O_3$ ist in Alkohol leicht löslich, schwerer in heißem Wasser. Aus beiden Lösungsmitteln erhält man sie in schönen durchsichtigen Krystallen, die bei 187° klar schmelzen und bei höherer Temperatur sich unzersetzt sublimieren (bzw. destillieren) lassen.

I. 0,1172 g gaben 0,2830 CO_2 und 0,0821 H_2O.
II. 0,1266 g „ 0,3046 CO_2 und 0,0864 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_3$	Gef. I	Gef. II
C	65,90	65,87	65,64
H	7,75	7,84	7,64

Diese Säure ist gegen Chromsäure recht beständig, von Permanganat kann sie dagegen weiter oxydiert werden. Dabei konnte aber nicht eine glatte Entstehung der erst erwähnten, gut krystallisierten Säure vom Schmelzp. 90—91° beobachtet werden, die ihre Entstehung also wahrscheinlich einer Nebenreaktion verdankt. Daß die Säure $C_{10}H_{16}O_3$ keine α-Oxysäure, und die Säure $C_{10}H_{14}O_3$ keine α-Ketosäure sein kann, darf aus dem angegebenen Verhalten geschlossen werden. Ebenso weist der Oxydationsbefund darauf hin, daß die bei 91—92° schmelzende Säure $C_{10}H_{16}O_2$ eine gesättigte ist.

Digitized by Google

III. Umsetzung von Dibromtetrahydroeucarvon mit Natriummethylat.

Schon früher[1]) ist die auffallende Tatsache mitgeteilt, daß, wenn man das bei 68° schmelzende Dibromtetrahydroeucarvon, statt mit wäßrigem Kali, mit Natriummethylat umsetzt, eine mit der eben besprochenen Säure $C_{10}H_{16}O_2$ isomere, nach Gewürznelken riechende, flüssige neutrale Verbindung entsteht. Eine Wiederholung des der Zeit beschriebenen Versuchs hat die damals gemachten Beobachtungen vollständig bestätigt. Hinzugefügt muß werden, daß auch in diesem Fall die Reaktion nicht ausschließlich nach einer Richtung verläuft. Neben der neutralen Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ entsteht nämlich gleichzeitig, wenn auch nur in sehr geringer Menge, etwas von der bei 91—92° schmelzenden Säure $C_{10}H_{16}O_2$, was vielleicht auf Vorhandensein kleiner Mengen Wasser zurückzuführen ist und gegenüber der Hauptrichtung der Reaktion ganz zurücktritt.

Bei der Neudarstellung wurden die physikalischen Eigenschaften des unter 7 mm konstant bei 90° siedenden Öls ganz übereinstimmend wie früher gefunden, nämlich: $d = 0{,}9750$, $n_D = 1{,}4693$ bei 19°, $M = 47{,}86$. Auch die Analyse gab dieselben Resultate:

0,1051 g gaben 0,2752 CO_2 und 0,0909 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{16}O_2$	Gef.
C	71,37	71,43
H	9,59	9,68

Die Substanz ist auffallend widerstandsfähig gegen Permanganat. Mit einer alkalisch gemachten Lösung davon (ber. auf 1 Atom O) auf dem Wasserbad erwärmt, bedurfte es einiger Stunden Kochen, bis alles Permanganat verbraucht war. Dabei blieb der bei weitem größte Teil der Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ unverändert, also nur ein kleiner Teil war weitergehend abgebaut worden und zwar war

[1]) Diese Annalen 414, 374 (1918).

Digitized by Google

eine kleine Menge einer festen Säure gebildet, die noch nicht untersucht ist.

In der Kälte nimmt das in Eisessig gelöste Öl kein Brom auf. Bei schwachem Erwärmen wurde, bei Anwendung von 1 Mol. Brom, dieses absorbiert. Aus der auf Eis gegossenen Lösung schied sich ein farbloses flüssiges Bromid am Boden des Gefäßes aus. Diese, noch nicht analysierte, Verbindung lädt zu näherer Untersuchung ein, denn man scheint mit ihrer Hilfe leicht zu Abbauprodukten kommen zu können. Schüttelt man das Bromid nämlich bei 100° mit 2prozentiger Kalilauge, so wird es angegriffen und es entsteht in verhältnismäßig guter Ausbeute feste Säure, die mit der durch Oxydation der Säure $C_{10}H_{16}O_2$ (Schmelzp. 91,5—92,5°) sich bildenden Säure identisch zu sein scheint.

Auch bei längerem Stehen einer alkoholischen Lösung der frisch dargestellten flüssigen Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ mit essigsaurem Semicarbazid konnte die Bildung eines Semicarbazons nicht beobachtet werden. Sehr auffallend ist, daß ein Präparat, das einige Jahre alt war, ein abweichendes Verhalten zeigte. Es erwies sich als nicht mehr vollständig mit Wasserdampf flüchtig, und die flüchtigen Anteile nahmen, im Gegensatz zum Verhalten der frisch bereiteten Substanz, bei Gegenwart von Palladiumchlorid etwas Wasserstoff auf. Das so erhaltene Präparat aber lieferte nach einigem Stehen ein Semicarbazon. Als dieses mit Hilfe von Oxalsäure hydrolysiert wurde, bildete sich nun nicht die Verbindung $C_{10}H_{16}O_2$ zurück, sondern ein dem Amylacetat ähnlich riechendes *Keton*, das wieder sehr leicht ein Semicarbazon gab, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 188—189° schmolz. Es hatte sich also auf eine noch aufzuklärende Art die Aufspaltung der ursprünglichen Verbindung zu einem Fettketon vollzogen.

Digitized by Google

IV. Umsetzung von Dibromsuberon mit Kali.

Zur Klärung des bei den vorstehend besprochenen Verbindungen sich vollziehenden Reaktionsverlaufs war es sehr wünschenswert, das Verhalten des einfachsten zweifach gebromten Cycloheptanons, des Suberons, gegen Kali kennen zu lernen.[1]) Leider stand nur eine sehr kleine Menge des Siebenringketons zur Verfügung, die aber doch genügt hat, um zu ermitteln, daß die Reaktion hier anders verläuft wie in der Reihe der hexacyclischen Ketone und zwar gleichfalls nach zwei Richtungen, ähnlich wie in der Eucarvonreihe.

Da Suberon in Eisessiglösung bei gewöhnlicher Temperatur Brom nur schlecht aufnahm, wurden unter Erwärmen 4 Atome Brom nach und nach hinzugefügt. Infolgedessen hat sich aber die Ausbeute recht ungünstig gestaltet, denn unter den gewählten Bedingungen ist zu gutem Teil der Suberonring zerstört worden. Es sind also künftig andere Versuchsbedingungen beim Bromieren zu wählen. Immerhin wurden einige Gramm *Dibromsuberon* erhalten, das aus Methylalkohol gut krystallisiert und bei 70—72° schmilzt.

0,1446 g gaben 0,2012 AgBr.

	Ber. für $C_7H_{10}Br_2O$	Gef.
Br	59,26	59,21

Beim Schütteln mit verdünnter Kalilauge von 70° geht das Dibromid außerordentlich schnell in Lösung. Es entsteht 1. ein mit Wasserdampf flüchtiges Produkt, das keine Färbung mit Ferrichlorid gibt, aber schnell ein *Semicarbazon* vom Schmelzp. 190—191° liefert, und 2. eine auch mit Wasserdampf flüchtige *Säure*, voraussichtlich Tetrahydrobenzoesäure. Die Analyse des schwer löslichen Silbersalzes ging leider verloren.

Die Untersuchung mußte hier abgebrochen werden, weil das zu Gebote stehende Material erschöpft war. Da nun in absehbarer Zeit neues Material kaum zu be-

[1]) Diese Annalen **414**, 277 (1918).

Digitized by Google

schaffen sein wird, habe ich trotz ihrer Unvollständigkeit geglaubt, die erhaltenen Resultate veröffentlichen zu sollen, da aus ihnen klar hervorgeht, daß die halogenisierten Siebenringketone sich gegen Alkali anders verhalten wie die Sechsringketone und auch mancherlei Fingerzeige gegeben sind, wie der Gang der gleichzeitig nach verschiedenen Richtungen verlaufenden Reaktionen aufgeklärt werden kann.

Über die Umlagerung von Phenolallyläthern in die isomeren Allylphenole;

von *L. Claisen.*

[Zweite Abhandlung[1]).]

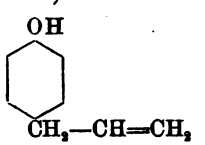
[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium von L. Claisen in Godesberg a. Rh.]

(Eingelaufen am 7. September 1918.)

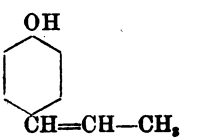
I. Mono-, Di- und Triallylierung des gewöhnlichen Phenols.

(Mitbearbeitet von *O. Eisleb* und *F. Kremers.*)

Während p-Allylphenol (Chavikol) und p-Propenylphenol (Anol)



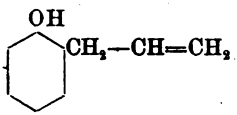
und



[1]) Erste Abhandlung diese Annalen **401**, 21 (1913); vgl. auch die vorläufige Mitteilung Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3157 (1912).

Digitized by Google

nebst ihren Methyläthern (Esdragol und Anethol) schon lange bekannt und zum Teil sehr eingehend untersucht sind, ist das *o-Allylphenol*

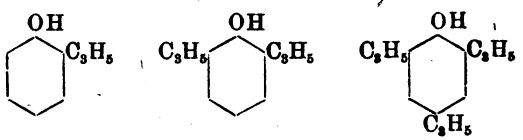


erst durch die in der vorigen Abhandlung[1]) erwähnten Reaktionen, Spaltung der Allylsalicylsäure und *Umlagerung des Phenolallyläthers*, zugänglich geworden. Über die zweite dieser Bildungen, die als einfachster Fall der Isomerisierung eines Phenolallyläthers zu einem C-Allylphenol ein besonderes Interesse hat, ist damals nur kurz berichtet worden. Für Näheres war auf eine spätere Mitteilung verwiesen, die wir nun folgen lassen, nachdem sowohl die Umlagerung an sich wie auch das dabei entstehende o-Allylphenol wie endlich die nach demselben Verfahren leicht zu bewirkende *weitere Allylierung* des Phenols *zu Di- und Triallylphenol* ziemlich eingehend von uns untersucht worden sind.

Was zunächst die *Stellungsfrage* betrifft, so hat sich, ganz im Einklang mit den an anderen Phenolen gemachten Erfahrungen, ergeben, daß bei den drei Umlagerungen

Phenolallyläther → Allylphenol
Allylphenolallyläther → Diallylphenol
Diallylphenolallyläther → Triallylphenol

zuerst die eine, dann die andere Orthostellung und zuletzt die Parastellung[2]) besetzt wird:



[1]) Erste Abhandlung S. 49 (Fußnote) und 72.

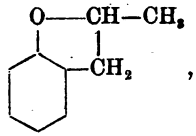
[2]) Wie früher ist auch hier und in den folgenden Abhandlungen mit Ortho, Meta und Para immer die Stellung zum Hydroxyl gemeint. Bei den Phenolcarbonsäuren ist die übliche Zahlenbezeichnung mit COOH als 1, bei Cumaranen und Cumaronen das Zahlenschema von Stoermer angewandt.

Digitized by Google

Nicht zu erreichen auf diese Weise ist also das p-Allylphenol, für das man nach wie vor auf das natürliche Vorkommen in den Betelblättern[1]) angewiesen bleibt, und das o,p-Diallylphenol. Letzteres kann aber auf andere Weise, durch Spaltung der Diallylsalicylsäure (siehe weiter unten), leicht erhalten werden.

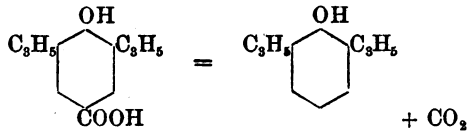
Die Stellung der Allyle in den obigen drei Allylphenolen ergibt sich aus folgendem:

1. Für das *Monoallylphenol* (Siedep. 220°) aus der Verschiedenheit desselben von dem von Eykman als Paraderivat erkannten Chavikol (Siedep. 237°), aus dem leichten Ringschluß zu 1-Methylcumaran



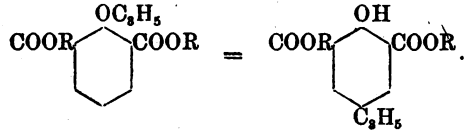
und aus manchen anderen Tatsachen, die weiter unten im speziellen Teil erwähnt sind.

2. Für das *Diallylphenol* daraus, daß es identisch ist mit dem aus der Diallyl-4-oxybenzoesäure durch Kohlensäureabspaltung entstehenden o,o-Diallylphenol:



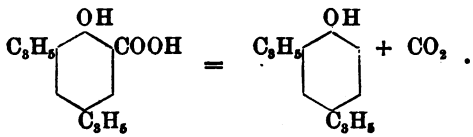
und verschieden von dem aus der Diallylsalicylsäure entstehenden o,p-Diallylphenol:

[1]) Eykman, Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2736 (1889). — Ein geeigneter Ausgangspunkt für die Synthese des p-Allylphenols dürfte die leicht zugängliche 1,2,3-Oxyisophthalsäure sein, deren Allyläther-ester die folgende Umlagerung erwarten läßt:



Durch Verseifung des umgelagerten Esters und Abspaltung von Kohlensäure müßte man Chavikol erhalten. Versuche darüber sollen noch unternommen werden.

Digitized by Google



3. Für das *Triallylphenol* verbleibt demnach, da die Metastellungen für den Eintritt des Allyls nicht in Frage kommen, nur die Formel des o,o,p-Triallylderivats.

Was das Äußere bei diesen Umlagerungen betrifft, so macht sich auch hier wieder sehr stark der Einfluß geltend, den der Siedepunkt des betreffenden Allyläthers auf die Schnelligkeit der Umlagerung hat[1]): im ersten Falle, bei dem vergleichsweise niedrig siedenden Phenolallyläther, sehr langsame Umlagerung (6stündiges Kochen erforderlich), im zweiten Falle (bei $C_3H_5.C_6H_4.OC_3H_5$) viel raschere, im dritten (bei $(C_3H_5)_2C_6H_3.OC_3H_5$) fast momentane Umlagerung. Dafür aber — darin zeigt sich der Nachteil des höheren Siedepunkts — im ersten Falle fast glatte Umlagerung ohne jede Verharzung (einziger Nebenvorgang die Bildung einer kleinen Menge Methylcumaran), im zweiten schon ziemliche, im dritten recht starke Verharzung. Viel weniger tritt diese auf, wenn man die Äther nicht an der Luft, sondern in indifferenter Atmosphäre (Wasserstoff oder Kohlensäure) sieden läßt; sie scheint also, zum Teil wenigstens, durch Sauerstoffaufnahme seitens des entstandenen Allylphenols verursacht zu sein. Noch viel wirksamer begegnet man ihr dadurch, daß man die Äther nicht für sich, sondern in Dimethylanilinlösung kocht. An diesem günstigen Resultat scheint außer der durch den Zusatz bewirkten Siedepunktserniedrigung[2]) auch der basische Charakter des Verdünnungs-

[1]) Vgl. hierzu die Ausführungen in der ersten Abhandlung S. 31—33.

[2]) Die für die Mäßigung der Reaktion gewünschte Herabsetzung des Siedepunktes kann auch dadurch erzielt werden, daß man den Allyläther statt unter gewöhnlichem *unter vermindertem Druck* sieden läßt. Näheres über diese Methode, die ebenfalls sehr gute Resultate gibt, siehe in der 4. Abhandlung unter C-Allylgua-

Digitized by Google

mittels beteiligt zu sein, da mit indifferenten (nichtbasischen) Lösungsmitteln von ähnlichem Siedepunkt die Erfolge weniger gut waren. Dieses Verfahren des Kochens der Allyläther in Dimethylanilin- oder (wenn ein etwas höherer Siedepunkt erwünscht ist) in Diäthylanilinlösung hat sich auch in vielen anderen Fällen vorzüglich bewährt und kann als ein wesentlicher Fortschritt in der Technik dieser Allylätherumlagerungen bezeichnet werden.

Mit *Hexahydrophenolallyläther* (*Cyclohexanolallyläther*) konnte eine Umlagerung nicht erzielt werden, weder bei langem Kochen noch beim Überhitzen im Rohr. Das Vorhandensein doppelter (oder zentrischer) Bindungen im Ring ist also für den Eintritt der Umlagerung notwendig.

Bei der *Hydrierung* nach Paal und Skita (in alkoholischer Lösung) gingen die 3 Allylphenole rasch und glatt in die entsprechenden *Propylderivate* — o-Propylphenol, o,o-Dipropylphenol und o,o,p-Tripropylphenol — über. o,p-Dipropylphenol wurde aus Diallylsalicylsäure durch Hydrierung derselben zu Dipropylsalicylsäure und nachfolgende Abspaltung von Kohlensäure dargestellt.

Allylphenole aus Allylphenolcarbonsäuren.

Nach früherem[1]) können Allylphenole erhalten werden

1. aus den *am Sauerstoff allylierten* Phenolcarbonsäuren, bei denen wieder zwei Untergruppen zu unterscheiden sind:

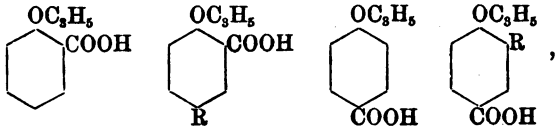
---

jacolcarbonsäureester. — Natürlich kann auch auf irgend eine Temperatur *unterhalb* des Siedepunktes erhitzt werden, die für die *allmähliche* Umlagerung günstig scheint. Nur bleibt man dann im Ungewissen, wann die Reaktion beendet ist, während, wenn man beim Siedepunkt arbeitet, Fortschritt und Ende der Umlagerung durch den Gang des Thermometers scharf angezeigt wird.

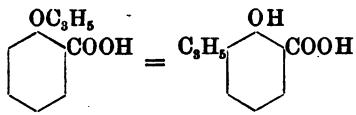
[1]) Erste Abhandlung S. 24 und 62—91. Die Betrachtung beschränkt sich auf die 2-Oxy- und 4-Oxycarbonsäuren; über die Allylderivate der 3-Oxycarbonsäuren (Metaoxybenzoesäure usw.) liegen noch keine Erfahrungen vor.

Digitized by Google

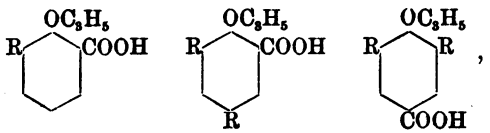
a. Säuren von den Formeln



bei denen die von dem Allyl vorzugsweise angestrebte Orthostellung *frei* ist. Diese lagern sich beim Erhitzen zunächst ohne Kohlensäureabspaltung zu C-Allylphenolcarbonsäuren um, deren Zerfallen bei stärkerem Erhitzen in Kohlensäure und Allylphenole unter 2 besprochen ist; z. B.

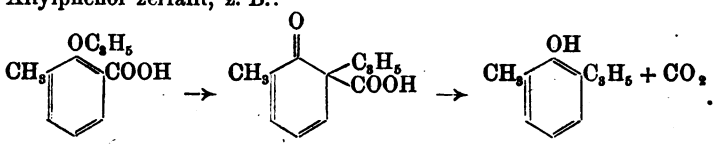


b. Säuren von den Formeln



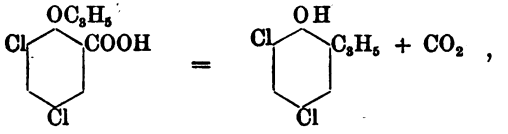
bei denen ein Übertritt des Allyls in die Ortho- oder (im dritten Falle) in die Parastellung nur unter *Verdrängung* des dort befindlichen *Carboxyls* möglich ist. Auffallend leicht, schon von 110—120° ab[1]), und meist sehr glatt zersetzen diese Säuren sich beim Erhitzen so, daß unter Abspaltung von Kohlensäure *direkt* ein Allyl-

[1]) Es ist wohl kein Zufall, daß diese Spaltungstemperatur ungefähr mit derjenigen zusammenfällt, bei der sich die Säuren —CO—CH_2—COOH (1,3-Ketonsäuren und Malonsäure) zersetzen. Denkt man sich als ersten Schritt des Vorgangs ein einfaches Herüberwandern des Allyls vom Sauerstoff an das die Carboxylgruppe tragende Kohlenstoffatom, so würde vorübergehend eine 1,3-Ketonsäure entstehen, von der zu begreifen ist, daß sie so leicht und bei so niedriger Temperatur weiter in Kohlensäure und das C-Allylphenol zerfällt, z. B.:

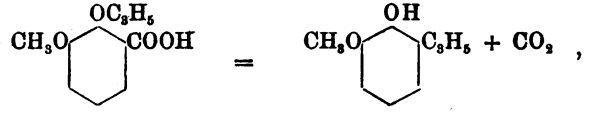


Digitized by Google

phenol entsteht. Verschiedene Beispiele hierfür sind schon früher gebracht worden; zwei neue, Spaltung der *Allyläther-dichlorsalicylsäure* in Kohlensäure und Allyldichlorphenol,

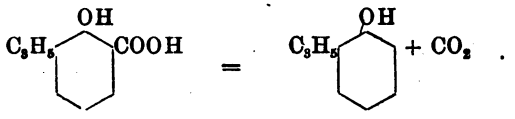


und der *Allylätherguajakolcarbonsäure* in Kohlensäure und Orthoeugenol,



sind weiter unten und in der 4. Abhandlung mitgeteilt.

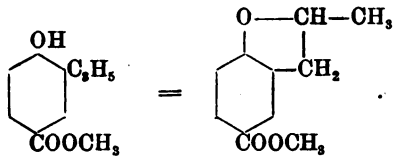
2. aus den *im Kern* allylierten Phenolcarbonsäuren mit freier Hydroxylgruppe, z. B.:



Im Gegensatz zu den unter 1b erwähnten Spaltungen erfordern diese viel höhere Temperatur (180—200° und darüber) und verlaufen infolge von Nebenvorgängen — Verharzung, vielleicht auch Cumaranisierung — recht unglatt. So konnten aus Allylsalicylsäure nur etwa 10—20 Proz. der Theorie an Allylphenol erhalten werden.[1]) Viele Versuche, diese für die Gewinnung mancher Allylphenole nicht zu entbehrende Methode aufzubessern, blieben erfolglos, bis schließlich ein Zufall uns die richtigen Bedingungen an die Hand gab. Aus C-Allyl-4-oxybenzoesäuremethylester sollte nach einem Verfahren, das sich für solche Cumaranisierungen als geeignet erwiesen hatte, nämlich durch Kochen mit salzsaurem Pyridin, der isomere Methylcumarancarbonsäuremethylester dargestellt werden:

[1]) Erste Abhandlung S. 72.

Digitized by Google



Dieser entstand auch, aber neben ihm hatte sich, wie die Aufarbeitung ergab, eine ganze Menge Allylphenol gebildet. Offenbar hatte das Chlorhydrat einen Teil des Ausgangsesters entmethyliert zu freier Allyl-4-oxybenzoesäure, die dann durch das Kochen mit dem nunmehr vorhandenen freien Pyridin in Kohlensäure und Allylphenol zerfallen war:

1. $C_3H_5.C_6H_3(OH).COOCH_3 + C_5H_5N.HCl = C_3H_5.C_6H_3(OH).COOH + CH_3Cl + C_5H_5N.$

2. $C_3H_5.C_6H_3(OH).COO.C_5H_6N = C_3H_5.C_6H_4.OH + CO_2 + C_5H_5N.$

Weitere Versuche zeigten, daß Kochen mit tertiären Basen[1]) (Pyridin, Chinolin, besonders aber Dimethylanilin) in der Tat ein vorzügliches Mittel ist, um sowohl die eben genannte Säure wie auch andere allylierte und nichtallylierte Phenolcarbonsäuren (mit Ausnahme der sehr beständigen Metaoxybenzoesäure) ganz glatt in Kohlensäure und die betreffenden Phenole zu spalten. Aus Allylsalicylsäure und Dimethylanilin wurde gleich beim ersten Versuch die berechnete Menge Allylphenol erhalten. Selbst aus Allyl*äther*salicylsäure konnten infolge der unter diesen

[1]) Über Beschleunigung der Abspaltung von Kohlensäure aus Phenolcarbonsäuren durch vorhandene organische Basen, namentlich Anilin, vgl. auch Kupferberg, Journ. prakt. Chem. [2] **16**, 441 (1877); Lauth, Bull. soc. chim. [3] **9**, 971 (1893); Cazeneuve, ebenda [3] **7**, 550 (1892) und **15**, 72 (1896); v. Hemmelmayr, Monatsh. **34**, 365 (1913).

Die Angabe von Cazeneuve, daß *Gallussäure* beim Erhitzen mit Dimethylanilin keine Spur Kohlensäure entwickelt, ist unrichtig; schon durch 10 Minuten langes Kochen mit Dimethylanilin wird die entwässerte Säure vollständig in Kohlensäure und Pyrogallol gespalten (6,8 g der Säure gaben 870 ccm CO_2 statt der berechneten 890 ccm). Dagegen bleibt Metaoxybenzoesäure in siedendem Dimethylanilin, Diäthylanilin und Chinolin völlig unverändert.

Digitized by Google

Bedingungen erfolgenden *gleichzeitigen Umlagerung und Spaltung* etwa 50 Proz. der Theorie an Allylphenol gewonnen werden:

$$C_6H_4(OC_3H_5).COOH = C_6H_3(C_3H_5)(OH).COOH$$
$$= C_6H_4(C_3H_5).OH + CO_2.$$

Sehr bequem läßt sich Allylphenol auch aus Allylsalicylsäure*methylester* darstellen, indem man diesen mehrere Stunden mit Anilin[1]) kocht; letzteres wird dabei in Methylanilin verwandelt:

$$C_3H_5.C_6H_3(OH).COOCH_3 + NH_2C_6H_5 = C_3H_5.C_6H_4.OH + CO_2$$
$$+ NH(CH_3)C_6H_5.$$

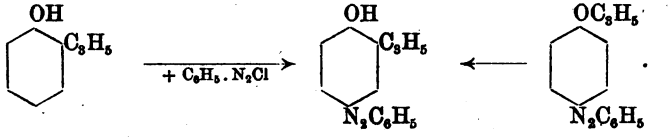
A. Monoallylierung.

Den für die Orthostellung des Allyls schon angeführten Tatsachen können noch die folgenden beigefügt werden:

1. Das aus unserem Allylphenol beim Erhitzen mit Kali enstehende Propenylderivat ist identisch mit dem von Pauly und v. Buttlar[2]) aus Salicylaldehyd und Magnesiumäthyljodid gewonnenen *o-Propenylphenol.*

2. Der aus dem Methyläther des Allylphenols mit Kali entstehende Propenylphenolmethyläther gibt bei der Oxydation *Methyläthersalicylsäure.*

3. Das durch Kupplung des Allylphenols mit Benzoldiazoniumchlorid erhaltene *Benzolazoderivat* ist identisch mit dem früher[3]) durch Umlagerung von Oxyazobenzolallyläther gewonnenen *o-Allyl-oxyazobenzol*:



[1]) Über entsprechendes Verhalten des Salicylsäuremethylesters vgl. Tingle, Zentralbl. **1901**, I, 684.

[2]) Diese Annalen **383**, 280 (1911).

[3]) Erste Abhandlung S. 42.

Digitized by Google

Phenolallyläther $C_6H_5.OC_3H_5$.[1])

188 g Phenol, 242 g Allylbromid, 280 g Kaliumcarbonat und 300 g Aceton werden 8 Stunden auf dem Wasserbad gekocht, wobei die anfangs dünnflüssige Masse sich rasch zu einem steifen Brei von Bromkalium verdickt. Nach dem Erkalten gibt man Wasser und Äther zu, schüttelt zweimal mit verdünnter Natronlauge aus, trocknet über Kaliumcarbonat und destilliert im Vakuum. Ausbeute 230 g (86 Proz.). Der Destillationsrückstand[2]) ist übrigens so gering (6 g), daß, wenn es nicht auf höchste Reinheit ankommt, die Destillation füglich unterbleiben kann. — Wasserhelles Öl von starkem geranienartigem[3]) Geruch und der Dichte (15°/15°) 0,9845. Siedep. 191—192° (760 mm), bei öfterem Destillieren langsam steigend.[4]) Beobachtete Vakuumsiedepunkte: 73_{11}^{0}, 78_{14}^{0}, 82_{17}^{0}, 85_{19}^{0}.

0,1408 g gaben 0,4155-CO_2 und 0,0955 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{10}O$	Gef.
C	80,55	80,48
H	7,52	7,59

[1]) Henry, Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 455 (1872); W. H. Perkin sr., Journ. chem. Soc. **69**, 1225 (1896); Solonina, Zentralbl. **1899**, I, 248.

[2]) Aus dem von mehreren Operationen angesammelten Destillationsrückstand ließ sich in kleiner Menge (höchstens 1 Proz. des gewonnenen Phenolallyläthers) ein alkaliunlösliches Öl vom Siedepunkt (11 mm) 110—113° herausfraktionieren, das nur *o-Allylphenolallyläther* sein konnte, da es bei viertelstündigem Kochen unter gewöhnlichem Druck in alkalilösliches o,o-Diallylphenol (Siedep. 256—258°) überging. Neben dem Phenolallyläther hatte sich also durch *C-Allylierung* auch etwas *Allylphenol* gebildet, das natürlich nicht bestehen blieb, sondern durch das vorhandene Allylbromid und Kaliumcarbonat weiter in Allylphenolallyläther verwandelt wurde. — Bei höheren Homologen des Allylbromids, z. B. Dimethylallylbromid (Isoprenhydrobromid), tritt diese theoretisch interessante Nebenbildung von C-Derivaten schon reichlicher ein.

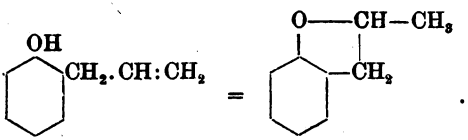
[3]) Nicht knoblauchartig (alliaceous), wie Perkin sagt.

[4]) Henry scheint nach dem von ihm angegebenen Siedepunkt 192—195° ein schon stark umgelagertes Produkt in Händen gehabt zu haben.

Digitized by Google

o-Allylphenol (o-Chavikol), (o)$C_3H_5.C_6H_4.OH$.

In einem Fraktionskolben mit schräg aufwärts gerichtetem Ansatzrohr wird der Allyläther unter langsamem Überleiten von Kohlensäure[1]) so lange gekocht, bis das in die Flüssigkeit eintauchende Thermometer von 190° bis nahe an den Siedepunkt des Allylphenols (220°) gestiegen ist. Ungefähr 6 Stunden[2]) sind dafür erforderlich. Allyläther ist dann nicht mehr vorhanden; von dem entstandenen Allylphenol hat sich ein kleiner Teil (höchstens 4—6 Proz., gewöhnlich weniger) weiter in *Methylcumaran* verwandelt:



Um dieses zu entfernen, löst man in dem $1^1/_2$- bis 2fachen Volumen 20prozentiger Natronlauge und schüttelt zweimal mit Petroläther[3]) aus. Aus letzterem läßt sich das entstandene Methylcumaran durch Destillation leicht rein gewinnen. Das aus der alkalischen Lösung wieder ausgefällte Phenol wird mit Äther aufgenommen, über Chlorcalcium getrocknet und je nach der Menge unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck destilliert, wobei

---

[1]) Beim Kochen an der Luft findet weniger während des Siedens, als nachher beim Erkalten, wenn die Luft Zutritt zu der noch heißen Flüssigkeit bekommt, einige Bräunung statt. In Kohlensäureatmosphäre färbt sich die Flüssigkeit nur ganz schwach gelb.

[2]) Sollte nach Ablauf dieser Zeit ein Siedepunkt von 219—220° nicht erreicht sein (einmal wurde das Thermometer schon bei 217° stationär), so hat weiteres Kochen keinen Zweck. Durch irgendeine Unregelmäßigkeit ist dann etwas mehr Methylcumaran als sonst entstanden, das mit seinem niedrigeren Siedepunkt (197°) den des Allylphenols herabdrückt.

[3]) Gewöhnlicher Äther entzieht außer dem Cumaran nicht ganz wenig Allylphenol, so daß man, um keinen Verlust zu haben, den abgetrennten Äther noch einige Male mit Natronlauge ausschütteln muß.

Digitized by Google

es unter Hinterlassung von sehr wenig Rückstand innerhalb eines oder zweier Grade übergeht. Die Ausbeute an Reinprodukt (man prüfe auf klare Löslichkeit in Natronlauge) beträgt 80 Proz. und mehr.

Versuche, die Umlagerung durch Kontaktmittel zu beschleunigen, waren ohne Erfolg; alkalische hatten keine Wirkung, saure vermehrten nur die Bildung des Cumarans. Als der Allyläther mit einem von Zeit zu Zeit erneuerten Zusatz von salzsaurem Pyridin andauernd gekocht wurde, stieg das Thermometer nur bis 208°, kehrte dann wieder um und sank langsam bis auf 197°. Die Aufarbeitung ergab nicht weniger als 60 Proz. Methylcumaran.

Allylphenol ist ein farbloses, in Kältemischung nicht erstarrendes Öl von guajakolartigem Geruch und der Dichte (15°/15°) 1,0255. Unter gewöhnlichem Druck (760 mm) siedet es bei 220°, unter 12 mm Druck bei 99°. Die Acidität ist schon beträchtlich geringer als die des gewöhnlichen Phenols; von Normalkalilauge, die sich mit Phenol liquefact. in jedem Verhältnis mischt, wird das ca. 8fache Volumen zur Lösung gebraucht. Mit 50prozentiger Kalilauge scheidet sich ein dickölige Kaliumsalz ab.

0,3448 g gaben 1,0195 CO_2 und 0,2293 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{10}O$	Gef.
C	80,55	80,64
H	7,52	7,44

o-Allylphenol aus Allylphenolcarbonsäuren.

Für das aus Phenolallyläther so leicht zu erhaltende o-Allylphenol haben die folgenden Bildungen nur theoretisches Interesse. Praktischen Wert gewinnen diese Spaltungen erst da, wo ein Allylphenol nur auf dem Wege über die Allylphenolcarbonsäuren zugänglich ist. Für solche Fälle können die folgenden Beispiele als Vorlagen dienen.

Digitized by Google

1. Aus Allyl-p-oxybenzoesäure.[1])

89 g der Säure und 80 g reinstes Chinolin wurden in einem Kölbchen (Thermometer in der Flüssigkeit) auf dem Drahtnetz langsam erhitzt. Die Abspaltung von Kohlendioxyd begann um 150°. Die Temperatur wurde längere Zeit bei 170° gehalten und, als sich nicht viel Gas mehr entwickelte, bis zum Sieden gesteigert. Wägung des Kölbchens nach dem Erkalten ergab den Weggang von 20,9 g Kohlendioxyd statt der geforderten 21,4 g. Nach Zugabe von Äther, Ausschütteln der Base mit verdünnter Schwefelsäure und Trocknen über Chlorcalcium wurde destilliert, wobei 65 g Allylphenol (97 Proz. der Theorie) konstant bei 220° übergingen.

2. Aus Allylsalicylsäure.[2])

6 g Säure und 4 g Dimethylanilin wurden langsam bis zum Sieden erhitzt, wobei von etwa 130° ab charakteristische Färbungen auftraten: erst grün, dann rötlich, dann dunkelrot mit blauer Fluorescenz.[3]) Die Gasentwicklung begann um 170°, wurde lebhaft bei 190° und vollendete sich während einstündigen Siedens der schließlich wieder farblos oder schwach bräunlich gewordenen Flüssigkeit. An Gas wurden aufgefangen 760 ccm (761 mm, 15°) entsprechend 1,4 g; berechnet 1,48 g. Die Aufarbeitung, genau wie oben, ergab 4 g Allylphenol (89 Proz. der Theorie) vom Siedep. 219—221°.

3. Aus Allylsalicylsäuremethylester.

20 g des Esters kochte man 4 Stunden mit der gleichen Menge Anilin, verdünnte dann mit Petroläther,

[1]) Über diese Säure vgl. die erste Abhandlung, S. 87.

[2]) Über Allylsalicylsäure und Allyläthersalicylsäure vgl. erste Abhandlung S. 70 und 72 und Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3165 (1912).

[3]) Diese Färbungen sind nicht der obigen Säure eigentümlich, sondern treten in gleicher Reihenfolge und Nuance auch bei Diallyl-, Mono- und Dipropylsalicylsäure sowie *bei Salicylsäure selbst* auf und zwar nur beim Kochen mit Dimethylanilin, nicht mit Diäthylanilin, Pyridin und Chinolin. Paraoxybenzoesäure und deren Allylderivate zeigen solche Färbungen nicht.

Digitized by Google

beseitigte das entstandene Methylanilin mit Salzsäure, schüttelte das Allylphenol mit Natronlauge aus und fällte es wieder mit Essigsäure. Die Ausbeute an Reinprodukt vom Siedep. 219—221° betrug 12 g (80 Proz. der Theorie).

4. Aus Allyläthersalicylsäure.

In diesem Falle, wo *zugleich Umlagerung und Kohlensäureabspaltung* erzielt werden sollte,

$$C_6H_4(OC_3H_5).COOH = C_6H_3(C_3H_5)(OH).COOH = C_6H_4(C_3H_5)OH + CO_2,$$

verlief die Reaktion weniger glatt. Die Menge des Kohlendioxyds entsprach zwar annähernd der Theorie, aber das erhaltene Phenol ging nur zum Teil (40—50 Proz.) bei 219—223° über. Der Rest verteilte sich auf Vor- und Nachlauf, so daß man den Eindruck gewann, als sei neben dem Allylphenol auch gewöhnliches Phenol und Diallylphenol entstanden.

Abkömmlinge des o-Allylphenols.

Phenylcarbaminat, (o) $C_3H_5.C_6H_4.O.CO.NH.C_6H_5$.

Eine mit einer Spur Kaliumcarbonat[1]) versetzte Mischung von Allylphenol und Phenylisocyanat ist nach 1—2tägigem Stehen zu einer steinharten weißen Masse erstarrt. Man verreibt mit Petroläther, saugt ab und krystallisiert aus heißer absoluter Ameisensäure um. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 106—106,5°.

o-Allylphenolmethyläther (*o-Esdragol*), (o) $C_3H_5.C_6H_4.OCH_3$.

Entsteht mit guter Ausbeute (83 Proz.) bei der Behandlung des Phenols mit Dimethylsulfat und Natronlauge. Farbloses Öl von anisolähnlichem Geruch und der Dichte (15°/15°) 0,9770. Siedepunkte 207° (761 mm), 86—87° (12 mm).

[1]) Über die Erleichterung der Anlagerungen von Phenylisocyanat durch Spuren alkalischer Agenzien vgl. Dieckmann, Hoppe und Stein, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 4627 (1905).

Digitized by Google

0,2360 g gaben 0,7001 CO_2 und 0,1757 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O$	Gef.
C	81,03	80,91
H	8,17	8,32

Kochen mit methylalkoholischem Kali verwandelt in *o-Anethol* (siehe weiter unten). — Längeres Zusammenstehen mit Eisessig–Bromwasserstoff bildet o-Allylphenol zurück, das durch die Wirkung der Säure weiter in *Methylcumaran* übergeht. — Behandlung in Essigesterlösung mit schwachem (1—2prozentigem) Ozon ergab ein *Ozonid*, das sich als sehr explosiv erwies und deshalb direkt in dem Essigester nach dem von Harries und Haarmann[1]) empfohlenen Verfahren durch allmähliches Eintragen von Eisessig und Zinkstaub zersetzt wurde. Der entstandene *2-Methoxyphenylacetaldehyd*, $2\text{-}CH_3O.C_6H_4.CH_2.COH$, konnte in Form seiner Natriumbisulfitverbindung isoliert werden, von welcher 3 g aus 5 g des Methyläthers erhalten wurden. Der daraus freigemachte Aldehyd war ein angenehm riechendes Öl.

Acetat des o-Allylphenols, (o) $C_3H_5.C_6H_4.OCO.CH_3$.

Wurde durch 4stündiges Kochen von Allylphenol (1 Teil) mit Essigsäureanhydrid (4 Teilen) und Kaliumacetat (1 Teil) sowie durch einstündiges Erwärmen von Allylphenol mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid und einer Spur Schwefelsäure auf dem Wasserbad dargestellt. Nach Waschen mit Wasser und Entfernung von etwas unangegriffenem Allylphenol mit Natronlauge resultierte mit 70 Proz. Ausbeute ein farbloses Öl vom Siedep. 238,5—239° (757 mm) bzw. 117—118° (15 mm).

0,1235 g gaben 0,3389 CO_2 und 0,0780 H_2O.

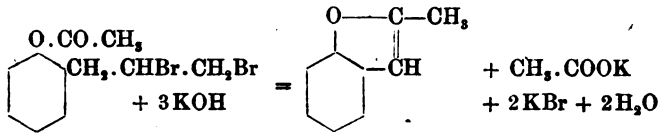
	Ber. für $C_{11}H_{12}O_2$	Gef.
C	74,96	74,84
H	6,87	7,07

Durch Zufügen von Brom zu der abgekühlten Chloroformlösung wurde ein öliges *Dibromid* erhalten, das bei

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 48, 35 (1915).

Digitized by Google

andauerndem Kochen mit methylalkoholischem Kali in mäßiger Ausbeute (6 g aus 17 g des Acetats) das aus den Arbeiten von Stoermer[1]) schon bekannte *1-Methylcumaron* (Siedep. 196—198°) ergab:

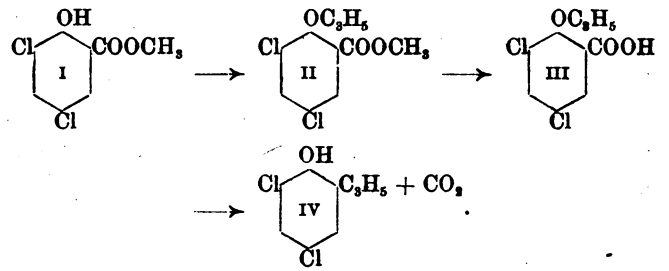


Substitutionsprodukte des o-Allylphenols.

Von diesen sind einige — p-Chlor-, p-Brom-, p-Nitro- und o-Nitro-o-allylphenol — schon früher[2]) erwähnt worden; sie wurden aus den entsprechenden Substitutionsprodukten des gewöhnlichen Phenols durch Umlagerung der Allyläther dargestellt. Zwei weitere direkt aus Allylphenol bereitete — p-Nitroso- und p-Aminoderivat — sind in der nächsten Abhandlung beschrieben. Diesen schließen wir hier noch das

o,p-Dichlor-o-allylphenol

an, das sich vom Salicylsäuremethylester aus über dessen Dichlorderivat sehr leicht auf folgendem Wege erhalten läßt:



Die Verdrängung des Carboxyls durch Allyl findet auch hier wieder völlig quantitativ und bei vergleichsweise sehr niedriger Temperatur (von 110—120° ab) statt.

[1]) Diese Annalen 312, 271 (1900); Ber. d. d. chem. Ges. 48, 67 (1915).

[2]) Erste Abhandlung S. 36, 38, 39, 59.

Digitized by Google

Zur Darstellung des *3,5-Dichlorsalicylsäuremethylesters*[1]) (Formel I) wird in eine Lösung von Methylsalicylat in der $3^1/_2$fachen Menge Eisessig Chlor in der Wärme bis zur Sättigung (Gelbfärbung) eingeleitet. Den nach dem Erkalten auskrystallisierten Dichlorester saugt man ab und wäscht mit Essigsäure nach. Das Filtrat behandelt man von neuem in der Wärme mit einem langsamen Chlorstrom und fährt so fort, bis annähernd die theoretische Menge des Esters durch Krystallisation gewonnen ist. Mit Leichtigkeit ließen sich auf diese Weise aus 152 g Methylsalicylat 164 g von ganz reinem, nochmals aus Essigsäure umkrystallisiertem Dichlorester vom Schmelzp. 147° erhalten. Man hätte noch mehr bekommen können, hätte man das Einleiten von Chlor länger fortgesetzt. Nebenprodukte scheinen bei dieser Behandlung nicht zu entstehen.

Der Allylätherester (*3,5-Dichlor-2-allyloxy-benzoesäuremethylester*, Formel II) wurde durch 5stündiges Kochen des in der $2^1/_2$fachen Menge Methyläthylketon gelösten Dichloresters mit Allylbromid und Kaliumcarbonat dargestellt und nach Aufarbeitung in der üblichen Weise als farb- und fast geruchloses Öl vom Siedep. (10 mm) 160° erhalten. Ausbeute quantitativ.

Die Verseifung des Allylätheresters erfolgt leicht und rasch beim Erwärmen mit methylalkoholischem Natron. Die *3,5-Dichlor-2-allyloxy-benzoesäure* (Formel III) krystallisiert aus Benzol–Benzin in langen, weißen, seideglänzenden Nadeln, die um 118° unter Zersetzung schmelzen.

0,3572 g erforderten 14,4 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{10}H_8Cl_2O_3$	Gef.
Molgew.	247	248

Zur Umwandlung in *o,p-Dichlor-o-allylphenol* (Formel IV) wurden 10 g der Säure langsam im Ölbad erhitzt.

[1]) Über Darstellung dieses Esters auf andere Weise vgl. Smith, Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1226 (1878); Zincke, diese Annalen **261**, 253 (1891); Anschütz, ebenda **346**, 302 (1906).

Digitized by Google

Die Abspaltung von Kohlendioxyd begann schon vor dem Schmelzen und wurde von 130° ab recht lebhaft. Zum Schluß wurde bis zum Sieden erhitzt. Die Menge der entwickelten Kohlensäure betrug 1,74 g statt der berechneten 1,8 g. Das erhaltene Produkt siedete konstant bei 264° (759 mm) und stellte ein farbloses Öl von eigenartig kratzendem Phenolgeruch und der Dichte (15°/15°) 1,288 dar. Die Verbrennung nach Dennstedt mit gleichzeitiger Chlorbestimmung ergab:

0,1675 g gaben 0,3271 CO_2, 0,0618 H_2O und 0,2368 AgCl.

	Ber. für $C_9H_8Cl_2O$	Gef.
C	53,21	53,26
H	3,97	4,13
Cl	34,94	34,97

o-Propenylphenol (o-Anol), (o) $CH_3.CH:CH.C_6H_4.OH$, und Methyläther desselben (o-Anethol).

o-Anol ist schon von Pauly und v. Buttlar[1]) aus Salicylaldehyd und Magnesiumäthyljodid dargestellt worden. Bequemer und reichlicher, mit ungefähr 70 Proz. Ausbeute, erhält man es aus o-Allylphenol, indem man dieses in der 3fachen Menge stärksten methylalkoholischen Kalis löst, einen Teil des Methylalkohols abdestilliert und den Rückstand 1—2 Stunden im Ölbad kocht. Alles Allylpphenol ist dann in das Isomere verwandelt, das, nachdem man es aus dem Kalisalz freigemacht hat, bis auf einen kleinen Rückstand bei 230 bis 231° versiedet.

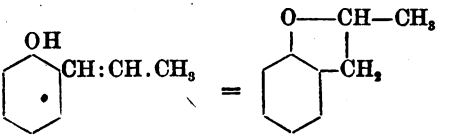
Aus Propenylsalicylsäure[2]) scheint sich o-Anol nicht gewinnen zu lassen. Wohl spaltet sich beim Kochen der Säure mit Dimethylanilin die berechnete Menge Kohlensäure ab, aber statt des erwarteten Phenols erhält man ein zähflüssiges Öl, wohl ein Polymeres des o-Anols, wie es auch von Pauly und v. Buttlar bei ihrer Synthese als Nebenprodukt beobachtet wurde.

[1]) Diese Annalen **383**, 280 (1911); vgl. auch v. Auwers, ebenda **413**, 287, 290 und 298 (1917).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3165 (1912).

Digitized by Google

Diese leichte Veränderlichkeit des o-Propenylphenols verhindert auch, daß man es nach der theoretisch ja sehr gut möglichen Gleichung



in Methylcumaran verwandeln kann. Alle Agenzien, die bei dem Allylphenol die Bildung des Cumarans bewirken, führen bei dem Isomeren Verharzung herbei.

Das aus o-Allylphenolmethyläther durch längeres Kochen mit starker methylalkoholischer Kalilauge leicht zu erhaltende *o-Anethol*, (o)CH_3.CH:CH.C_6H_4.OCH_3, ist ein farbloses, angenehm riechendes Öl vom Siedep. (751 mm) 223—224° bzw. (13 mm) 104—105° und der Dichte ($15^0/15^0$) 0,996.[1]) Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat gibt es *Methyläthersalicylsäure*[2]) vom Schmelzpunkt 100—101°.

0,1127 g gaben 0,3338 CO_2 und 0,0821 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O$	Gef.
C	81,03	80,78
H	8,17	8,15

o-Propylphenol, (o)C_3H_7.C_6H_4.OH.

Dasselbe wurde sowohl durch direkte *Hydrierung von o-Allylphenol* wie auch durch *Hydrierung von Allylsalicylsäure* zu Propylsalicylsäure und Spaltung der letzteren durch Kochen mit Dimethylanilin dargestellt.

---

[1]) Über optische Bestimmungen an diesem Präparat vgl. v. Auwers, diese Annalen 413, 285, 290, 298 (1917). — Offenbar identisch mit obigem o-Anethol ist ein „Ortho*allyl*anisol", das von W. H. Perkin sen. (J.-B. 1878, 582) durch Kondensation von Salicylaldehydmethyläther mit Propionsäure und Abspaltung von Kohlendioxyd aus der dabei entstandenen Säure gewonnen wurde. Nach dem Zusammenhang der Arbeit kann mit diesem o-Allylanisol nur das isomere Propenylderivat gemeint sein.

[2]) Richters Lexikon der Kohlenstoffverb., 3. Aufl. I, 794, ($C_8H_8O_3$, 31).

Digitized by Google

1. Aus Allylphenol.

13,4 g desselben, in 150 ccm Alkohol gelöst und mit 0,1 g Palladiumchlorür und 0,1 g Gummi arab. in 50 ccm Wasser versetzt, nahmen während halbstündigen Schüttelns unter $^1/_2$ Atmosphäre Überdruck fast genau die theoretische Menge Wasserstoff (2236 ccm, auf 0° und 760 mm umgerechnet, statt 2225 ccm) auf. Durch Zufügen von Wasser, Ausschütteln mit Äther und Destillation wurden 11 g eines ganz konstant siedenden Produktes gewonnen, das sich durch die folgende Analyse und noch sicherer durch die unten angegebene Probe[1]) als reines *Propylphenol* erwies.

0,1529 g gaben 0,4435 CO_2 und 0,1218 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{12}O$	Gef.
C	79,35	79,12
H	8,89	8,91

o-Propylphenol ist ein farbloses Öl vom Siedep. (760 mm) 220—220,5°[2]) und der Dichte ($^{15°}/_{15°}$) 1,000. Das beim Zusammenstehn mit Phenylisocyanat und einem Körnchen Pottasche unter freiwilliger Erwärmung sich

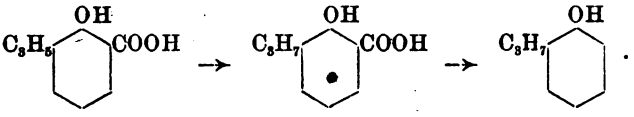
[1]) Bei der Reduktion von Allyl- zu Propylphenolen kann die Vollständigkeit der Umwandlung leicht dadurch festgestellt werden, daß man eine Probe des gewonnenen Produktes mehrere Stunden mit Eisessig-Bromwasserstoffsäure stehen läßt, wobei das Propylphenol unverändert bleibt, während etwa vorhandenes Allylphenol in alkaliunlösliches Cumaran übergeht. Gießt man also nachher in überschüssige Natronlauge, so muß sich, wenn die Reduktion vollständig war, alles klar lösen, während, wenn noch Allylphenol vorhanden war, eine mehr oder weniger starke Öltrübung von Cumaran verbleibt. Nur bei sehr schwach sauren und daher in verdünntem Alkali nur unvollkommen löslichen Propylphenolen (z. B. Tripropylphenol) ist diese Probe unsicher.

[2]) Spica, Ber. d. d. chem. Ges. 12, 295 (1879), gibt für ein aus Propylbenzol über dessen Sulfosäure dargestelltes o-Propylphenol den etwas höheren Siedep. 224,6—226,6° an. — Auffallend ist die Angabe von Frankland und Turner [Journ. chem. soc. 43, 357 (1883)] über die Bildung von o-Propylphenol aus Phenol bei der Behandlung mit Zink oder Aluminium und Allyljodid.

Digitized by Google

bildende *Phenylcarbaminat* krystallisiert aus heißer Ameisensäure in weißen Nädelchen und kurzen Prismen vom Schmelzp. 111°.

2. Aus Allyl- bzw. Propylsalicylsäure,



Allylsalicylsäure, in Alkohol gelöst und unter ähnlichen Bedingungen wie oben hydriert, nimmt in wenigen Minuten die erforderliche Menge Wasserstoff auf. Die in theoretischer Ausbeute entstehende *3-Propylsalicylsäure* krystallisiert aus heißem Benzin in feinen, weichen Nadeln und schmilzt bei 91,5°.[1])

0,4544 g Säure verbrauchten 25,2 ccm $^n/_{10}$ Kalilauge.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_3$	Gef.
Molgew.	180,10	179,96

Mit Acetylchlorid und Pyridin behandelt, gibt die Säure ein Acetylderivat (*3-Propyl-acetsalicylsäure, 3-Propylaspirin*), das aus heißem Ligroin in feinen lockeren Nadeln vom Schmelzp. 97—97,5° erscheint.

0,3577 g Säure verbrauchten 16,1 ccm $^n/_{10}$ Kalilauge.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$	Gef.
Molgew.	222,11	222,2

Spaltung der o-Propylsalicylsäure: 15 g der Säure, mit 10 g Dimethylanilin eine Stunde lang gekocht, entwickelten 1912 ccm Kohlendioxyd (16°, 753 mm), entsprechend 3,4 g statt der berechneten 3,6 g. Die Durchgangsfärbungen (grün, rötlich, rotblau) waren dieselben wie bei der Spaltung der Allylsalicylsäure. Nach Entfernung des Di-

[1]) Wegen des geringen Unterschiedes dieses Schmelzpunktes von dem der Allylsalicylsäure (96°) haben wir die Säure noch auf andere Weise, durch Reduktion der viel höher (bei 158°) schmelzenden *Propenylsalicylsäure* dargestellt, aber auch da den Schmelzpunkt zu 91,5° gefunden. Spica (a. a. O.) gibt für eine aus o-Propylphenolnatrium und Kohlensäure dargestellte Säure von wahrscheinlich gleicher Konstitution den Schmelzp. 93—94° an.

Digitized by Google

methylanilins durch verdünnte Schwefelsäure wurden 10 g reines o-Propylphenol vom scharfen Siedepunkt (750 mm) 219,5—220° erhalten.

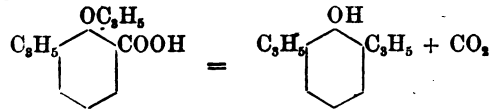
0,1524 g gaben 0,4424 CO_2 und 0,1216 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{12}O$	Gef.
C	79,35	79,17
H	8,89	8,93

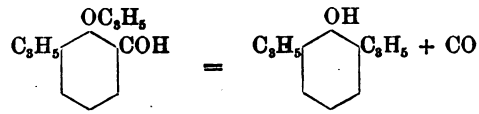
B. Diallylierung.

a) o,o-Diallylphenol, $(o)C_3H_5.C_6H_3\begin{cases}C_3H_5(o)\\OH\end{cases}$.

Über die Bildung desselben bei der Allylierung von Salicylsäure und Salicylaldehyd durch die Verdrängungsreaktionen



und



ist schon früher[1]) berichtet worden. Einfacher erhält man es vom Phenol selbst aus durch die Umlagerung von

o-Allylphenolallyläther, $(o)C_3H_5.C_6H_4.OC_3H_5$.

Zur Darstellung von diesem wird unter Anwendung von 134 g Allylphenol, 200 g Aceton, 121 g Allylbromid und 140 g Kaliumcarbonat genau so verfahren wie bei der Darstellung von Phenolallyläther, nur daß man nach beendeter Umsetzung nicht mit Äther, sondern mit Petroläther verdünnt, weil sich aus letzterem das unangegriffen gebliebene Allylphenol leichter als aus der ätherischen Lösung mit Alkali ausschütteln läßt. Ausbeute an destilliertem Reinprodukt (Siedep. [10 mm] 104—105°) 77 Proz. Farbloses Öl von ähnlichem, aber schwächerem Geruch als Phenolallyläther. Dichte ($^{15°}/_{15°}$) 0,9675.

[1]) Erste Abhandlung S. 75, 77 und 102.

Digitized by Google

0,1389 g gaben 0,4060 CO_2 und 0,0984 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O$	Gef.
C	82,71	82,70
H	8,10	8,22

Umlagerung des Vorigen in o,o-Diallylphenol.

Beim Erhitzen des Äthers in Kohlensäureatmosphäre steigt der Rückflußsiedepunkt in etwa 10 Minuten von 235° auf 256°. Rasch abdestilliert geht die Hauptmenge, etwa $^3/_4$, als wasserhelles Öl bei 254—257° über, der Rest bleibt als Harz im Kolben zurück. — Besser kocht man mit dem halben Gewicht Diäthylanilin, wobei das eintauchende Thermometer von anfangs 225° in Abständen von 10 Minuten auf 233°, 235° und 237° steigt und dann konstant bleibt, so daß die Umlagerung in einer halben Stunde praktisch vollkommen ist. Nach Zugabe von Petroläther entfernt man das Diäthylanilin mit verdünnter Schwefelsäure[1]), schüttelt das Phenol mit Natronlauge aus, scheidet es mit Säure wieder ab und reinigt es durch Destillation im Vakuum. Ausbeute 80 Proz.

0,1364 g gaben 0,4144 CO_2 und 0,0993 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O$	Gef.
C	82,71	82,86
H	8,10	8,15

o,o-Diallylphenol ist ein farbloses Öl von an Nelken und Thymol erinnerndem Geruch und der Dichte ($15^0/15^0$) 0,9920.[2]) Im Kohlensäurestrom siedet es mit geringer Zersetzung bei 256—257° (770 mm), unter vermindertem Druck bei $122^0{}_{11}$, $125^0{}_{13}$, $130^0{}_{15}$. Von n-Kalilauge braucht es zur klaren Lösung das 15—20fache Volumen. — Das aus heißer Ameisensäure als voluminöser Brei von zarten Nadeln krystallisierende *Phenylcarbaminat* schmilzt bei

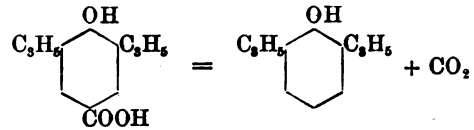
[1]) Das Entfernen der Base ist in allen diesen Fällen nötig, weil ihre Gegenwart das Ausschütteln der Phenole mit Alkalilauge sehr erschwert und bei einem gewissen Überschuß sogar unmöglich macht.

[2]) Die frühere Angabe D($15^0/15^0$) 0,9905, 1. Abhandlung S. 104, ist danach zu berichtigen.

Digitized by Google

141—142°, bei langsamem Erhitzen etwas niedriger. — *Das Benzolazoderivat* (Schmelzp. 37°) ist schon in der ersten Abhandlung (S. 105) erwähnt worden.

Wenn auch die eingangs dieses Abschnittes erwähnten Verdrängungsreaktionen die Konstitution dieses Diallylphenols schon sehr wahrscheinlich machen, haben wir, um über diesen Punkt gar keinen Zweifel zu lassen, das Phenol auch noch durch *Spaltung der Diallyl-4-oxybenzoesäure*[1]) dargestellt:



Die Zersetzung der Säure durch siedendes Dimethylanilin beansprucht 1—1½ Stunde, erfolgt also etwas langsamer als die der allylierten Salicylsäuren. Färbungen treten dabei nicht auf. Das entstandene Diallylphenol (3,5 g aus 5 g Säure) war mit dem vorhin beschriebenen völlig identisch.

o,o-Dipropylphenol, $(o)C_3H_7 . C_6H_3 \begin{cases} C_3H_7(o) \\ OH \end{cases}$.

Die unter ¾ Atmosphäre Überdruck vorgenommene Hydrierung von 17,4 g Diallylphenol in alkoholischer Lösung war innerhalb 20 Minuten beendet: aufgenommen 4,44 Liter Wasserstoff (umgerechnet auf 0° und 760 mm) statt der geforderten 4,45 Liter. Das aus der Lösung wieder abgeschiedene Produkt erwies sich bei der Prüfung mit Eisessig-Bromwasserstoff[2]) als völlig frei von dem Ausgangsphenol. Die Destillation ergab 15 g eines schwach riechenden Öls vom scharfen Siedepunkt 256° (764 mm). Nach kurzem Stehen erstarrte es zu einer strahlig-krystallinischen Masse, die nach sorgfältiger Entölung bei 28° schmolz. Die Acidität ist noch geringer als die des Diallylphenols.

[1]) Über diese Säure vgl. die erste Abhandlung S. 89.

[2]) Vgl. bei Monopropylphenol.

Digitized by Google

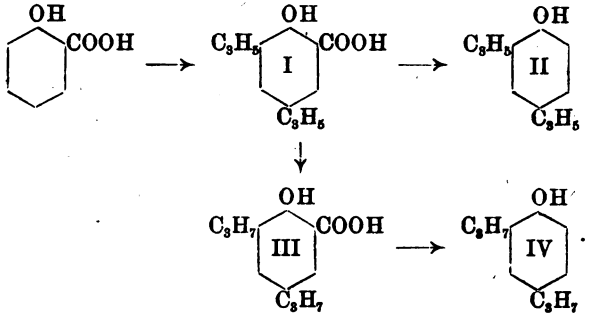
0,1186 g gaben 0,3512 CO_2 und 0,1084 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O$	Gef.
C	80,84	80,76
H	10,18	10,23

Das in Nadeln krystallisierende *Phenylcarbaminat* schmilzt bei 125°.

b) o,p-Diallyl- und o,p-Dipropylphenol.

Wie schon in der Einleitung bemerkt, sind diese beiden Phenole (II und IV) nur auf dem Umweg über die Salicylsäure zu erhalten: aus der in der ersten Abhandlung (S. 78) beschriebenen *3,5-Diallylsalicylsäure* (I) und der durch Hydrierung derselben leicht darzustellenden *3,5-Dipropylsalicylsäure* (III):



o,p-Diallylphenol (II)

entsteht glatt bei halb- bis dreiviertelstündigem Kochen der Diallylsalicylsäure mit dem anderthalbfachen Gewicht Dimethylanilin. Es ist ein farbloses Öl von schwachem Nelkengeruch, das bei 266—268° (750 mm), also 10—11° höher als das o,o-Derivat, siedet. Mit Phenylisocyanat verbindet es sich bei Gegenwart einer Spur Kaliumcarbonat rasch und unter freiwilliger Erwärmung zu einem *Phenylcarbaminat*, das aus heißer Ameisensäure in dünnen Prismen krystallisiert und bei 88—88,5° schmilzt.

0,1285 g gaben 0,3885 CO_2 und 0,0940 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O$	Gef.
C	82,71	82,44
H	8,10	8,18

Digitized by Google

o,p-Dipropylphenol (IV).

Die für die Darstellung dieses Phenols nötige *3,5-Dipropylsalicylsäure* (III) kann leicht aus Diallylsalicylsäure durch Hydrierung nach Paal-Skita in alkoholischer Lösung gewonnen werden. Aus heißer Ameisensäure krystallisiert sie in glänzenden Nadeln, die bei 100 bis 100,5°, also nur eine Spur höher als die Ausgangssäure, schmelzen. In allen organischen Solvenzien ist sie bedeutend leichter löslich als jene.

0,1616 g gaben 0,4149 CO_2 und 0,1171 H_2O.
0,3881 g Säure verbrauchten 17,5 ccm $^n/_{10}$ Kalilauge.

	Ber. für $C_{12}H_{16}O_3$	Gef.
C	70,22	70,02
H	8,17	8,11
Molgew.	222,1	221,8

Durch Kochen der Säure mit Dimethylanilin erhält man das *o,o-Dipropylphenol* als farbloses, schwach riechendes, auch in Kältemischung nicht erstarrendes Öl vom Siedepunkt (747 mm) 263° bzw. (11 mm) 130° und der Dichte ($15^0/15^0$) 0,9350.

I. 0,1550 g gaben 0,4595 CO_2 und 0,1438 H_2O.
II. 0,1373 g „ 0,4060 CO_2 „ 0,1241 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{18}O$	Gef. I.	Gef. II.
C	80,84	80,85	80,65
H	10,18	10,38	10,11

Das *Phenylcarbaminat*, glänzende Nadeln aus heißer Ameisensäure, schmilzt bei 131°.

0,2454 g gaben 10,2 ccm Stickgas bei 14° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{23}NO_2$	Gef.
N	4,71	4,86

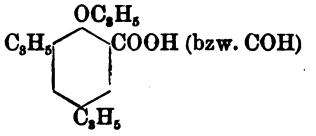
C. Triallylierung.

Nach früherem[1]) ist o,o,p-Triallylphenol das Endprodukt bei der Allylierung der Salicylsäure, der 4-Oxy-

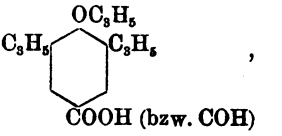
[1]) Erste Abhandlung S. 79, 91, 109.

Digitized by Google

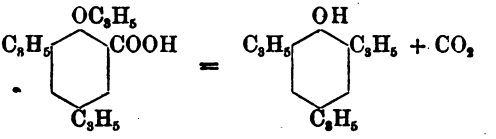
benzoesäure, des Salicylaldehyds und des 4-Oxybenzaldehyds, indem die schließlich resultierenden Triallylderivate



und



beim Erhitzen vermöge der dann eintretenden Verdrängungen des Carboxyls bzw. Formyls sämtlich glatt in Kohlensäure bzw. Kohlenoxyd und Triallylphenol zerfallen, z. B.:



Einfacher ist natürlich die im folgenden zu beschreibende Darstellung durch Umlagerung von

o,o-Diallylphenoläther, $(o)C_3H_5.C_6H_3\langle^{C_3H_5(o)}_{OC_3H_5}$.

$3^1/_2$ Teile Diallylphenol, in der gleichen Menge absoluten Alkohols gelöst, werden mit 3 Tln. Allylbromid und $3^1/_2$ Tln. Kaliumcarbonat 10 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Zugabe von Wasser und Petroläther und Abtrennen von der Salzlösung schüttelt man mit 50prozentiger Kalilauge gut durch und läßt stehen, bis das Kaliumsalz des unangegriffen gebliebenen Diallylphenols sich als ölige Schicht zwischen der Kalilauge und der petrolätherischen Lösung abgesetzt hat. Die letztere schüttelt man noch einige Male mit verdünnter Kalilauge aus, bis der Auszug beim Ansäuern gar keine Öltrübung mehr gibt. Aus der Petrolätherlösung erhält man durch Destillation den Allyläther als farbloses, schwach riechendes Öl vom Siedep. (11 mm) 132,5—134° und der Dichte ($^{15°}/_{15°}$) 0,9548.

0,1413 g gaben 0,4361 CO_2 und 0,1083 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{18}O$	Gef.
C	84,06	84,17
H	8,47	8,57

Digitized by Google

o,o,p-Triallylphenol, $(o)C_3H_5.C_6H_2\begin{cases}C_3H_5(o)\\C_3H_5(p)\\OH\end{cases}$.

Beim Erhitzen des vorigen Äthers im Kohlensäurestrom tritt um 250—260° (Innenthermometer) lebhaftes freiwilliges Aufkochen ein unter rapidem Steigen des Thermometers bis etwa 290°. In beträchtlicher Menge entweicht ein Gas, das beim Anzünden mit leuchtender Flamme brennt. Nachfolgende Destillation läßt ungefähr die Hälfte als wasserhelles Liquidum zwischen 290 und 300° (293—296°) übergehen, während der Rest als blasig aufgetriebenes Harz im Kolben zurückbleibt.

Besser verdünnt man mit dem halben Gewicht Diäthylanilin und kocht, bis der Rückflußsiedepunkt, anfangs 225°, sich auf 248° gehoben hat, wozu ungefähr eine Viertelstunde erforderlich ist. Nach Zufügen von Äther und Petroläther entfernt man die Base mit Mineralsäure und schüttelt mit nicht zu großen Mengen konzentrierten wäßrig-methylalkoholischen Kalis[1]) so oft aus, bis dieses nichts mehr aufnimmt. Aus der mit Wasser verdünnten alkalischen Lösung wird das Phenol wieder frei gemacht, mit Äther aufgenommen und durch Destillation gereinigt. Ausbeute etwa 50 Proz. — Farbloses Öl von schwachem, aber lange anhaftendem und ziemlich unangenehmem (entfernt etwas an Phosphine erinnerndem) Geruch. D ($15^0/15^0$) 0,9785. Siedep. 293—295° (760 mm) bzw. 158 bis 159° (14 mm). Acidität sehr gering; zur einigermaßen klaren Lösung ist das 80—100fache Volumen n-Kalilauge erforderlich; durch Äther wird dieser Lösung fast

[1]) 350 g Kali in 250 g Wasser gelöst und mit Methylalkohol auf 1 Liter verdünnt. Mit dieser Lösung können selbst solche Phenole, die sich durch wäßriges Kali der petrolätherischen Lösung nur schwierig, der ätherischen Lösung gar nicht entziehen lassen, leicht und rasch ausgeschüttelt werden. — Konzentriertes wäßriges Kali (50prozentig) hat den Nachteil, daß die entstehenden Kalisalze häufig in ihm ganz unlöslich sind, so daß diese sich entweder als Ölschicht zwischen dem Äther und der Kalilauge abscheiden oder, falls sie in Äther löslich sind, in diesem gelöst bleiben.

Digitized by Google

alles Phenol entzogen. Das *Phenylcarbaminat* (Schmelzpunkt 97°) ist schon früher[1]) beschrieben worden.

0,1439 g gaben 0,4416 CO_2 und 0,1088 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{16}O$	Gef.
C	84,06	83,70
H	8,47	8,46

o,o,p-Tripropylphenol, $(o)C_3H_7.C_6H_2\begin{cases}C_3H_7(o)\\C_3H_7(p)\\OH\end{cases}$.

Die Hydrierung erfolgt rasch: 12 g des Triallylphenols, in Alkohol gelöst, hatten unter $^3/_4$ Atmosphäre Überdruck nach 15 Minuten die erforderliche Menge Wasserstoff aufgenommen. Das Tripropylphenol ist ein farbloses, schwach und nicht unangenehm riechendes, in verdünnter Kalilauge schwierig lösliches Öl vom Siedepunkt (764 mm) 288—289° bzw. (14 mm) 156—157°. Beim Schütteln mit sehr konzentrierter Kali- und Natronlauge scheiden sich krystallinische Alkalisalze ab. Das *Phenylcarbaminat*, kleine Prismen, schmilzt bei 131,5—132°

0,2416 g gaben 0,7251 CO_2 und 0,2381 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{24}O$	Gef.
C	81,75	81,85
H	10,99	11,03

Zum Schluß noch eine kurze Beschreibung des in der Einleitung erwähnten Versuchs zur Umlagerung des *Cyclohexanolallyläthers*. Cyclohexanol wurde in benzolischer Lösung einen Tag lang mit der berechneten Menge Natriumdraht erwärmt, dann wurde Allylbromid zugegeben und noch einige Stunden weiter gekocht. Der in guter Ausbeute erhaltene Allyläther war ein farbloses, durchdringend und höchst unangenehm riechendes Öl vom Siedepunkt (740 mm) 169—172° und der Dichte ($^{15°}/_{15°}$) 0,8960. Weder durch eintägiges Kochen noch durch mehrstündiges Erhitzen im Rohr auf 210° konnte eine Umlagerung erzielt werden.

---

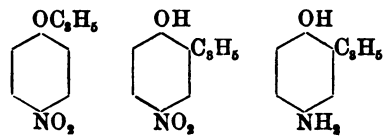
[1]) Erste Abhandlung S. 80.

Digitized by Google

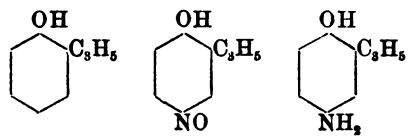
II. Nitroso- und Aminoderivate des Monoallyl- und Diallylphenols.

(Mitbearbeitet von *F. Kremers.*)

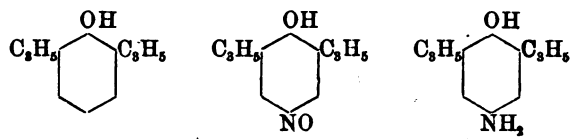
Um die von uns geplante Umlagerung des p-Aminophenolallyläthers (vgl. die nächste Abhandlung) besser verfolgen zu können, war es erwünscht, mit den Eigenschaften und dem Verhalten des dabei zu erwartenden *p-Amino-o-allylphenols* schon im voraus bekannt zu sein. Zwei Wege boten sich zu dessen Gewinnung dar: Erstens, *vom p-Nitrophenol aus,* Umwandlung des letzteren in p-Nitrophenolallyläther und p-Nitro-o-allylphenol[1]) und Reduktion des letzteren zu dem Aminoderivat:



Zweitens, *vom o-Allylphenol aus,* Nitrierung oder Nitrosierung desselben zu p-Nitro- oder p-Nitroso-o-allylphenol und dann wie vorhin Reduktion zu dem Aminophenol:



Von diesen Wegen hat sich der zweite infolge der sehr glatt verlaufenden Nitrosierung des o-Allylphenols mittels Amylnitrit und Natriummethylat als der weitaus bequemere erwiesen. Auf ihm kann auch das *o,o-Diallylphenol* leicht und rasch in die zugehörige Nitroso- und Aminoverbindung verwandelt werden:



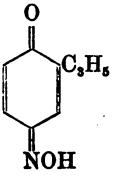
[1]) L. Claisen und O. Eisleb, diese Annalen **401**, 39 (1913).

Digitized by Google

A. Nitrosierung und Aminierung des Monoallylphenols.

p-Nitroso-o-allylphenol.

Zur Darstellung dieses wohl richtiger als *Allylchinonmonoxim*



anzusprechenden Körpers wird Allylphenol mit den berechneten Mengen von Amylnitrit und konzentriertem methylalkoholischem Natriummethylat versetzt und die Mischung (gut verstopft, damit kein Methylnitrit entweicht) einen Tag bei Zimmertemperatur und einen weiteren im Eisschrank stehen gelassen. In einer Menge von etwa 80 Proz. der Theorie hat sich dann aus der dunkelbraunroten Flüssigkeit das krystallinische granatrote *Natriumsalz* des Nitrosophenols abgeschieden, das man absaugt, mit etwas Äther nachwäscht und im Vakuum trocknet. Lufttrocken scheint dieses Salz ein Molekül Methylalkohol zu enthalten:

0,1837 g gaben 0,0612 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_9H_8NO_2Na + CH_3.OH$	Gef.
Na	10,59	10,79

Um das *freie Nitrosophenol* zu erhalten, löst man das Salz in Wasser und leitet andauernd — die Fällung erfolgt nur langsam — Kohlensäure ein. Die erste geringe Abscheidung, etwas dunkler gefärbt, wird zweckmäßig durch Filtration beseitigt; das nachher Ausfallende — lockere, glänzende Blättchen, weiß oder ganz schwach graugelb — ist, wie die folgende Analyse zeigt, reines Nitrosophenol, von dem man etwa 65 Tle. aus 100 Tln. Salz erhält.

Digitized by Google

0,1536 g gaben 0,3712 CO_2 und 0,0777 H_2O.
0,3001 g „ 21,2 ccm Stickgas bei 16° und 770 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_9O_2N$	Gef.
C	66,23	65,91
H	5,56	5,66
N	8,59	8,45

Die Verbindung schmilzt unter Bräunung bei 100 bis 101°. In Äthyl- und Methylalkohol ist sie leicht, in Äther ziemlich leicht, in siedendem Wasser etwas löslich. Gegen Hitze ist sie sehr empfindlich; aus siedendem Schwefelkohlenstoff oder 50° warmem Benzol kann sie noch ohne stärkere Zersetzung umkrystallisiert werden, aber schon beim Kochen mit Ligroin (Siedep. 90°) färbt sie sich rasch dunkel und ist bald in eine schwarze, bröckelige, übrigens in Alkali noch völlig lösliche Masse verwandelt. Viel besser als durch Umlösen wird etwa noch vorhandene Färbung des Rohproduktes in der oben angegebenen Weise, durch fraktioniertes Ausfällen der alkalischen Lösung mit Kohlensäure, beseitigt. Außer in Alkalilauge ist die Substanz auch in Ammoniak und Natriumcarbonat (nicht in Bicarbonat) löslich.

p-Amino-o-allylphenol, $(p)NH_2.C_6H_3\begin{cases}OH\\C_3H_5(o)\end{cases}$.

Zur Reduktion des Nitrosophenols wurden die folgenden Verfahren angewandt, von denen das zweite, weil bequemer und bessere Ausbeute gebend, den Vorzug verdient:

1. 18,5 g des rohen Nitrosophenolnatriumsalzes wurden mit der gleichen Menge Zinkstaub („extrafein" Kahlb.) und 160 g kaltgesättigter Ammoniumcarbonatlösung 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt, wobei die vordem braune Mischung sich rasch und völlig entfärbte. Durch Zusatz von 400 g Wasser und erneutes Erhitzen wurde das in Öltropfen ausgeschiedene Aminoallylphenol gelöst, die heiße Flüssigkeit von dem unverbrauchten Zinkstaub abgesaugt und das Gelöste durch

Digitized by Google

möglichst rasche Abkühlung zur Abscheidung gebracht. Mit dem von der Krystallisation abgesaugten Filtrat wurde der Zinkstaub nochmals ausgekocht und das erneut Gelöste mit Kochsalz abgeschieden. Im ganzen erhielt man 8 g schönkrystallisiertes, nur schwach gefärbtes Aminoallylphenol. Eine noch vorhandene geringe Beimengung einer Zinkverbindung konnte durch Umlösen aus der 15fachen Menge stark verdünnten heißen Methylalkohols (25prozentig) leicht beseitigt werden.

2. Zu 22,4 g des Natriumsalzes gab man eine Lösung von 8 g Salmiak in 150 ccm Wasser, fügte 40 ccm 25prozentigen Ammoniaks hinzu und leitete Schwefelwasserstoff ein, während man durch Abkühlen dafür sorgte, daß die Temperatur nicht über 30° stieg. Unter Aufhellung der Flüssigkeit schied sich bald ein dicker Krystallbrei (14 g) ab, der abgesaugt und durch Lösen in verdünnter Salzsäure, erneute Filtration und Wiederausfällen mit Natriumcarbonat von etwas beigemengtem Schwefel befreit wurde. — Auch durch Zusatz von fertigem Schwefelammon (frischbereitet) zu einer Lösung des Nitrosophenols in wenig Ammoniak bis zur Entfärbung kann das Aminophenol leicht und rasch gewonnen werden.

0,1650 g gaben 0,4376 CO_2 und 0,1110 H_2O.
0,3804 g „ 30,3 ccm Stickgas bei 16° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{11}NO$	Gef.
C	72,43	72,33
H	7,44	7,53
N	9,40	9,30

Aus heißem 25prozentigem Methylalkohol sowie aus heißem Benzol krystallisiert das Aminoallylphenol in dünnen, glänzenden, beim Aufbewahren sich graubraun färbenden Blättchen vom Schmelzp. 113,5—114°. In Mineralsäuren und in Alkalilauge (auch in konz. Ammoniak) ist es leicht löslich; die alkalische Lösung nimmt rasch gelbe und dann dunkelbraune Färbung an.

Digitized by Google

p-Acetamino-o-allylphenol, $(p)CH_3.CO.NH.C_6H_3\begin{cases}OH\\C_3H_5(o)\end{cases}$,

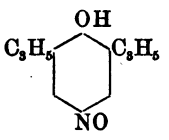
dessen Kenntnis uns für die in der nächsten Abhandlung beschriebene Umlagerung des p-Acetaminophenolallyläthers von Wichtigkeit war, ist leicht durch Zugabe von Essigsäureanhydrid (1 Mol.) zu dem vorigen und $^1/_2$ stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad zu erhalten. Nach dem Erkalten löst man in Äther, nimmt etwa noch vorhandene Spuren des Ausgangsproduktes mit verdünnter Schwefelsäure weg, schüttelt mit Natronlauge aus und fällt wieder mit Essigsäure. Die rasch erstarrende Abscheidung wird abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus siedendem Benzol oder heißer 50prozentiger Essigsäure umkrystallisiert. — Lockere Blättchen vom Schmelzpunkt 93°. Unlöslich in verdünnten kalten Mineralsäuren, in kochenden sich allmählich auflösend unter Rückspaltung in Aminoallylphenol und Essigsäure. Leicht löslich in Alkalilauge und konz. Ammoniak; in der alkalischen Lösung sich viel langsamer bräunend als der nichtacetylierte Körper. Über sonstiges Verhalten — Umwandlung in Aminopropenylphenol beim Erhitzen mit Kali, Umlagerung in Acetaminomethylcumaran bei der Behandlung mit Bromwasserstoff — vgl. die nächste Abhandlung.

0,2216 g, nach Kjeldahl analysiert, erforderten 5,75 ccm n/5 Säure.

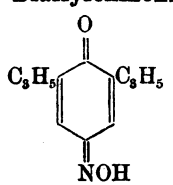
	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$	Gef.
N	7,33	7,27

B. Nitrosierung und Aminierung des Diallylphenols.

p-Nitroso-o,o-diallylphenol oder Diallylchinonmonoxim,



oder



Beim Zusammenmischen von Diallylphenol mit Amylnitrit und methylalkoholischem Natriummethylat tritt

Digitized by Google

bald gelinde Erwärmung und Dunkelbraunfärbung ein. Da ein Natriumsalz sich diesmal nicht abschied, wurde nach zweitägigem Stehen mit Wasser verdünnt, zur Entfernung des Amylalkohols mit Äther geschüttelt und der noch gelöste Äther durch einen Luftstrom abgeblasen. Beim Ausfällen mit Kohlensäure wurden die zunächst sich abscheidenden dunkelbraunen Tröpfchen durch Filtration entfernt; was dann folgte — dünne, schwach graugelb gefärbte Blättchen — war reines Nitrosophenol (9 g aus 10,5 g Diallylphenol). Schmelzpunkt bei mittelraschem Erhitzen 142—143°, bei langsamem etwas niedriger (etwa 139°); bald nach dem Schmelzen tritt starkes Aufschäumen ein. Zum Umkrystallisieren, falls solches überhaupt nötig, kann warmer verdünnter Methylalkohol oder siedendes Ligroin benutzt werden.

0,2128 g, nach Kjeldahl analysiert, erforderten 5,25 ccm n/5 Säure.

	Ber. für $C_{12}H_{13}NO_2$	Gef.
N	6,90	6,91

p-Amino-o,o-diallylphenol, $(p)NH_2—C_6H_2\begin{cases}OH\\C_3H_5(o)\\C_3H_5(o)\end{cases}$.

Zu einer Lösung des Nitrosophenols in der dreifachen Menge konz. Ammoniaks gibt man so lange frischbereitete Schwefelammoniumlösung, bis sich unter Erwärmung und Entfärbung eine bröckelig-krystallinische Masse abgeschieden hat. Nach dem Absaugen löst man in verdünnter Salzsäure, filtriert von etwas ungelöst gebliebenem Schwefel ab und fällt wieder mit Natriumcarbonat. Durch Umlösen aus heißem Benzin wird das Aminodiallylphenol in flachen, fast blättchenartigen Prismen vom Schmelzp. 78,5° erhalten.

0,2141 g, nach Kjeldahl analysiert, erforderten 5,6 ccm n/5 Säure.

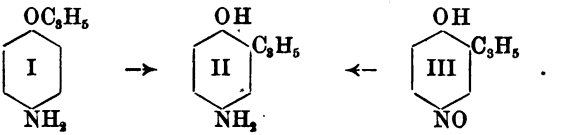
	Ber. für $C_{12}H_{15}NO$	Gef.
N	7,41	7,33

Digitized by Google

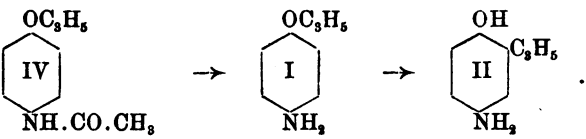
III. Die Allylätherumlagerung bei den Aminophenolen.

(Mitbearbeitet von *F. Kremers.*)

Als Beispiel hierfür wurde das *p-Aminophenol* gewählt, dessen Allyläther (I) bei der Umlagerung dasselbe p-Amino-o-allylphenol (II) geben mußte, das bei den vorigen Versuchen als Reduktionsprodukt des p-Nitroso-o-allylphenols (III) erhalten worden war:



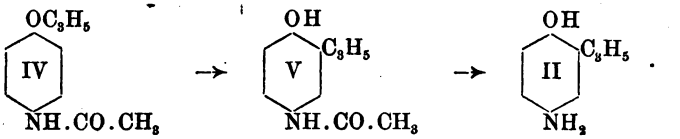
Zur Bereitung des *Allyläthers* empfahl es sich, nicht von dem Aminophenol selbst auszugehen, da dieses bei der Behandlung mit Allylbromid und Kaliumcarbonat auch N-allylierte Produkte geben konnte, sondern von dem durch Kochen des Aminophenols mit Eisessig leicht zu erhaltenden p-*Acet*aminophenol [1]) $CH_3.CO.NH.C_6H_4.OH$, bei dem eine Allylierung am Stickstoff nicht zu befürchten war. In der Tat setzt dieses sich mit Kaliumcarbonat und Allylbromid ohne jede Nebenreaktion zu *p-Acetaminophenolallyläther* (IV) um. Aus letzterem erhält man dann durch Wiederabspaltung des Acetyls den *p-Aminophenolallyläther*, der sich, wie der Versuch zeigte, in der Tat leicht in das C-Allylderivat umlagert:



Statt dessen kann man auch umgekehrt verfahren, d. h. den Acetaminoäther an sich umlagern zu *p-Acetamino-o-allylphenol* (V) und das Acetyl erst nachher abspalten:

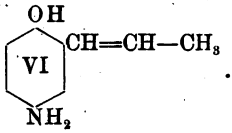
[1]) Richters Lexikon d. Kohlenstoffverb., 3. Aufl. I, 939: $C_8H_9O_2N$, 23.

Digitized by Google

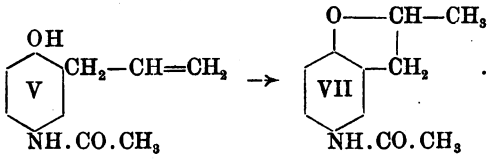


Beide Wege sind gleich gut und liefern das gewünschte Produkt mit ungefähr derselben Ausbeute. Die Entacetylierung kann in beiden Fällen durch Kochen mit verdünnter Mineralsäure bewirkt werden.

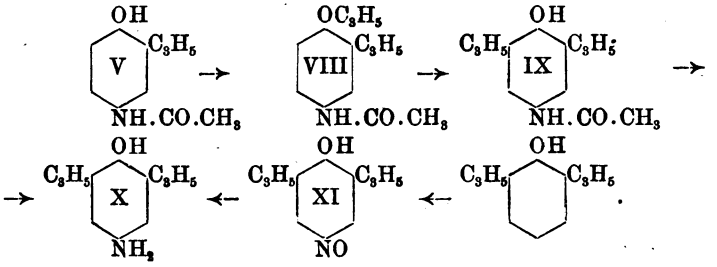
Von dem Aminoallylphenol wurde festgestellt, daß es beim Kochen mit alkoholischem Kali in *p-Amino-o-propenylphenol* übergeht:



Aus dem p-Acetamino-o-allylphenol wurde durch Behandlung mit Bromwasserstoff das isomere *1-Methyl-4-acetaminocumaran* (VII) erhalten:



Von dem Acetaminoallylphenol aus ließ sich die Allylierung weiterführen zum *Acetaminoallylphenolallyläther* (VIII) und zu dessen Umlagerungsprodukt, dem *p-Acetamino-o,o-diallylphenol* (IX). Aus letzterem wurde durch Entacetylierung *p-Amino-o,o-diallylphenol* (X) erhalten, dieses ist identisch mit dem durch Reduktion des p-Nitroso-o,o-diallylphenols (XI) gewonnenen Produkt:



Digitized by Google

A. Monoallylierung.

I. p-Acetaminophenolallyläther → p-Acetamino-o-allylphenol → 1-Methyl-4-acetaminocumaran.

Zur Umwandlung in die Acetverbindung wird Aminophenol 8 Stunden mit der anderthalbfachen Menge Eisessig gekocht. Nach längerem Stehen saugt man ab, wäscht mit etwas verdünnter Essigsäure und verdünnter Salzsäure nach und krystallisiert aus siedendem Wasser, worin das *p-Acetaminophenol* ziemlich leicht löslich ist, um. Schmelzp. 168—169°. Ausbeute etwa 80 Proz. der Theorie.

p-Acetaminophenolallyläther, $(p)CH_3.CO.NH.C_6H_4.OC_3H_5$.[1])

Das Acetderivat wird mit der anderthalbfachen Menge Aceton, der berechneten Menge Allylbromid und einem geringen Überschuß von Kaliumcarbonat auf dem Wasserbad gekocht. Nach dem Erkalten gibt man Chloroform und Wasser bis zur Lösung alles Festen und noch so viel Äther zu, daß die Äther-Chloroformschicht oben schwimmt. Diese schüttelt man zweimal mit verdünnter Natronlauge und danach mit Wasser aus, trocknet über Chlorcalcium und destilliert den größten Teil des Lösungsmittels ab. Durch Verrühren des Rückstands mit Petroläther wird der Allyläther (200 g aus 176 g Acetaminophenol) rein abgeschieden. — Acetanilidähnliche, dünne, beim Aufbewahren sich schwach violett färbende Blättchen vom Schmelzp. 93°; unlöslich in Säuren und Alkalien, gut umkrystallisierbar aus heißer 50prozentiger Essigsäure und heißem Benzol.

0,3819 g gaben 23,8 ccm Stickgas bei 14° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$	Gef.
H	7,33	7,37

[1]) Noch von meinem früheren Assistenten Herrn Dr. Eisleb dargestellt.

Digitized by Google

Umlagerung des Vorigen in p-Acetamino-o-allylphenol,

$$(p)CH_3.CO.NH.C_6H_3\begin{cases}OH\\C_3H_5(o)\end{cases}.$$

Auch hier zeigte sich wieder der große Vorteil, den das verbesserte Umlagerungsverfahren (Kochen in Dimethylanilinlösung) vor dem früheren (Erhitzen des Allyläthers für sich) hat. Folgende Versuche wurden gemacht:

1. Rasches Erhitzen des Allyläthers über freier Flamme. Um 240° trat Reaktion ein, die das Thermometer mit einem Ruck auf 300° steigen ließ. Die schwarzbraune Schmiere gab an Natronlauge nur wenig ab, das Gelöste fiel beim Ansäuren harzig aus.

2. 8stündiges Erhitzen im Ölbad auf 180°. Aufarbeitung durch Lösen in Chloroform, Ausschütteln mit Natronlauge und Ausfällen mit Essigsäure. Erhalten 30 Proz. von krystallinischem, aber noch bräunlich gefärbtem Produkt.

3. 8stündiges Erhitzen auf 180° unter Überleiten von Wasserstoff; Aufarbeitung wie vorhin. Erhalten 60 Proz. an gut krystallinischem, fast weißem Produkt.

4. (Darstellung.) 100 g des Allyläthers und 300 g Dimethylanilin wurden unter langsamem Überleiten von Wasserstoff 6 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit, noch warm in eine Schale entleert, erstarrte nach dem Erkalten zu einer kaum gefärbten Krystallmasse, deren Abscheidung durch Zugabe von Petroläther vervollständigt wurde (97 g). Um hartnäckig anhaftendes Dimethylanilin, das sich durch sonstige Lösungsmittel nicht beseitigen ließ und vielleicht als Dimethylanilinsalz des Phenols vorhanden war, zu entfernen, löste man das Abgesaugte in 150 g warmer, 40prozentiger Essigsäure, ließ zur möglichst vollständigen Wiederabscheidung einige Tage im Eisschrank stehen und gewann so 70 g völlig reines Produkt vom scharfen Schmelzpunkt 93°.[1])

[1]) Da der Schmelzpunkt genau derselbe ist wie der des Allyläthers, überzeuge man sich durch die völlige Löslichkeit des Pro-

Digitized by Google

0,1522 g gaben 0,3860 CO_2 und 0,0935 H_2O.
0,2704 g „ 17,2 ccm Stickgas bei 15° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$	Gef.
C	69,07	69,17
H	6,86	6,87
N	7,33	7,41

Über die Eigenschaften des Körpers und die seine Konstitution sicherstellende Bildung durch Acetylierung des vom o-Allylphenol aus dargestellten p-Amino-o-allylphenols ist schon in der vorigen Abhandlung berichtet worden.

Der *Äthyläther des Vorigen (o-Allylphenacetin)*,

$$(p)CH_3.CO.NH.C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\C_3H_5(o)\end{cases},$$

kann leicht durch mehrstündiges Kochen des Phenols in alkoholischer Lösung mit Äthyljodid und Kaliumcarbonat erhalten werden und bildet, aus verdünntem Alkohol oder Benzol-Benzin umkrystallisiert, glänzende farblose Blättchen vom Schmelzp. 121,5°. Die antipyretische Wirkung des Körpers ist, im Vergleich mit der des Phenacetins, sehr gering.

0,4062 g gaben 22,4 ccm Stickgas bei 12,5° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{17}NO_2$	Gef.
N	6,39	6.46

Umlagerung des Acetaminoallylphenols in 1-Methyl-4-acetaminocumaran,

$$(4)CH_3.CO.NH.C_6H_3\begin{cases}O\\CH_2\end{cases}CH—CH_3(1).$$

Durch Übergießen der feingepulverten Substanz mit dem 5fachen Gewicht rauchender Bromwasserstoffsäure und einiges Schütteln erhält man eine klare Lösung, die sich aber bald, schon nach 10—15 Minuten, trübt und ein dickes, nur wenig gefärbtes Öl auf der Oberfläche

dukts in verdünntem Alkali, daß von jenem nichts mehr beigemengt ist. — Etwaige Färbung kann leicht durch fraktioniertes Ausfällen der alkalischen Lösung mit Kohlensäure beseitigt werden, wobei alles Färbende in die Vorfällung eingeht.

Digitized by Google

absondert. Um etwa noch vorhandenes Alkalilösliche zu beseitigen, wurde nach 12stündigem Stehen in überschüssige Natronlauge gegossen, wobei ein graues Harz ausfiel, das im Verlauf von 2 Tagen zu einem grauweißen Pulver zerging. Aus der davon abgesaugten Natronlauge ließ sich durch Eintragen von viel Pottasche noch etwas mehr von diesem Rohprodukt abscheiden, so daß man im ganzen etwa 70 Proz. gewann. Das getrocknete Pulver wurde aus siedendem Ligroin unter Zusatz von Benzol umkrystallisiert und kam beim Erkalten in farblosen kurzen Nädelchen heraus, die bei 127—127,5° schmolzen und sich durch ihre völlige Unlöslichkeit in Alkalilauge von dem Ausgangskörper unterschieden. Ausbeute an Reinprodukt 50 Proz.

0,1600 g gaben 0,4043 CO_2 und 0,0961 H_2O.

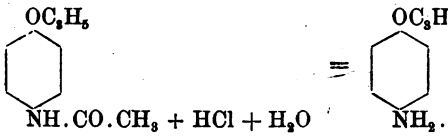
0,2296 g, nach Kjeldahl analysiert, erforderten 5,9 ccm n/5 Säure.

	Ber. für $C_{11}H_{13}NO_2$	Gef.
C	69,07	68,91
H	6,86	6,72
N	7,33	7,20

II. p-Aminophenolallyläther → p-Amino-o-allylphenol → p-Amino-o-propenylphenol.

p-Aminophenolallyläther, (p)$NH_2.C_6H_4.OC_3H_5$.

Für die Gewinnung dieses Körpers durch Entacetylierung des Acetaminophenolallyläthers mittels kochender Mineralsäuren[1]), z. B.



kommt sehr zu statten, daß die dabei entstehenden Salze des Aminoäthers (Chlorhydrat und Sulfat) in Wasser

[1]) Über Darstellung dieses Allyläthers auf anderem Wege, durch Reduktion von p-Nitrophenolallyläther, vgl. Spiegel und Sabbath, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 1940 (1901).

Digitized by Google

schwerlöslich sind und sich beim Erkalten der Lösung völlig rein abscheiden.

Zur Darstellung des *Chlorhydrats* wird die Acetverbindung mit verdünnter Salzsäure (10prozentig, 6fache Menge) 1 Stunde lang unter Rückfluß gekocht. Schon nach 15 Minuten hat sie sich klar gelöst. Nach dem Erkalten erstarrt die Lösung zu einem dicken, blättrig-krystallinischen Brei, den man absaugt. Für die Analyse wurde ein Teil aus heißem Wasser umkrystallisiert, das Salz schmolz dann bei 212°.

0,3541 g, nach Kjeldahl analysiert, erforderten 9,3 ccm n/5 Säure.
0,1489 g gaben 0,1144 AgCl.

	Ber. für $C_9H_{11}NO.HCl$	Gef.
N	7,55	7,36
Cl	19,11	19,01

Genau so kann durch 1stündiges Kochen mit 25prozentiger Schwefelsäure (5fache Menge) das noch schwerer lösliche *Sulfat* erhalten werden.

Das abgesaugte Salz (Sulfat oder Chlorhydrat) wird durch Schütteln mit Natronlauge und Äther zersetzt und der Rückstand der ätherischen Lösung im Vakuum destilliert: Siedep. (11 mm) 136°. Frisch dargestellt ist der *Aminoallyläther* ein farbloses Öl, das sich an der Luft rasch rötlich und nachher braun färbt.

0,1503 g gaben 0,3975 CO_2 und 0,0953 H_2O.
0,3685 g, nach Kjeldahl analysiert, erforderten 12,4 ccm n/5 Säure.

	Ber. für $C_9H_{11}NO$	Gef.
C	72,43	72,13
H	7,44	7,10
N	9,40	9,43

Um sicher zu sein, daß bei dem Kochen mit Säure keine Umlagerung stattgefunden hatte, wurde der Aminoäther mit Essigsäureanhydrid behandelt und dabei das Acetderivat vom Schmelzp. 93° zurückgewonnen.

Digitized by Google

Umlagerung des Vorigen in p-Amino-o-allylphenol,

$$(p)NH_2-C_6H_3\begin{cases}OH\\C_3H_5(o)\end{cases}.$$

20 g des Aminoallyläthers wurden mit 100 g Petroleum vom Rückflußsiedep. 185°[1]) unter langsamem Überleiten von Wasserstoff 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich das entstandene Aminoallylphenol (14 g) teils in der Flüssigkeit in losen weißen Krystallen, teils am Boden als schwach bräunlicher Krystallkuchen abgeschieden. Durch Umkrystallisieren zuerst aus siedendem Benzol und dann aus 25prozentigem Methylalkohol wurde es in weißen blinkenden Blättchen erhalten, die sowohl den Schmelzp. (114°) wie alle sonstigen Eigenschaften des früher aus Nitrosoallylphenol durch Reduktion gewonnenen Produkts besaßen.

Umlagerung des Aminoallylphenols in p-Amino-o-propenylphenol,

$$(p)NH_2.C_6H_3\begin{cases}OH\\CH=CH-CH_3(o)\end{cases}.$$

Man löst in der 4—5fachen Menge stärksten methylalkoholischen Kalis, destilliert den größten Teil des Methylalkohols ab und läßt unter Rückfluß 1 Stunde lang kochen; dies alles unter beständigem Überleiten von Wasserstoff, da sonst rapide Bräunung eintritt. Dann fügt man die für die Absättigung des Kalis und das Freimachen des Phenols berechnete Menge wäßriger Essigsäure zu, schüttelt gut durch, saugt die kaum gefärbte krystallinische Masse ab und krystallisiert sie unter Luftabschluß aus heißem 70prozentigem Methylalkohol um. — Silberglänzende Blättchen, die rasch erhitzt bei etwa 172°, langsam erhitzt schon um 168° schmelzen. Leicht löslich in Natronlauge (darin sich rasch bräunend) und in verdünnter Salzsäure. Sehr schwer löslich in Benzol und Toluol, überhaupt in allen organischen Solvenzien viel schwerer löslich als das Allylderivat.

[1]) Vgl. die frühere Abhandlung, S. 41.

Digitized by Google

0,1420 g gaben 0,3755 CO_2 und 0,0950 H_2O.

0,2067 g, nach Kjeldahl analysiert, erforderten 6,85 ccm n/5 Säure.

	Ber. für $C_9H_{11}NO$	Gef.
C	72,43	72,12
H	7,44	7,49
N	9,40	9,29

Noch bequemer ist es, von dem *Acet*aminoallylphenol auszugehen und dieses genau wie oben mit methylalkoholischem Kali zu erhitzen. Entacetylierung und Propenylisierung finden dann gleichzeitig statt, die vorherige Darstellung des Aminophenols aus dem Acetderivat bleibt also erspart.

B. Diallylierung.

p-Acetamino-o-allylphenolallyläther,

$$(p)CH_3.CO.NH.C_6H_3\begin{cases}OC_3H_5\\C_3H_5(o)\end{cases}.$$

Acetaminoallylphenol wird mit Aceton (der anderthalbfachen Menge), Allylbromid und Kaliumcarbonat gekocht. Die Umsetzung ist nach 6 Stunden beendet. Nach Zugabe von Wasser saugt man ab, verreibt mit verdünnter Natronlauge, saugt wieder ab und krystallisiert aus heißem Benzol oder 50prozentiger Essigsäure um. Ausbeute fast theoretisch. Farblose Blättchen vom Schmelzp. 111,5—112°.

0,1592 g gaben 0,4210 CO_2 und 0,1061 H_2O.

0,2150 g, nach Kjeldahl analysiert, erforderten 4,55 ccm n/5 Säure.

	Ber. für $C_{14}H_{17}NO_2$	Gef.
C	72,68	72,12
H	7,42	7,46
N	6,06	5,93

p-Acetamino-o, o-diallylphenol, $(p)CH_3.CO.NH.C_6H_2\begin{cases}OH\\C_3H_5(o)\\C_3H_5(o)\end{cases}$.

Der vorige Äther wird mit der 3fachen Menge Dimethylanilin in Wasserstoffatmosphäre 5 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten versetzt man mit Äther, entfernt das Dimethylanilin durch verdünnte Schwefelsäure,

Digitized by Google

schüttelt das entstandene Phenol mit Natronlauge aus und fällt es wieder mit Essigsäure. Aus heißem Benzol erscheint es in Blättchen und flachen Nadeln vom Schmelzp. 85—86°.

0,1549 g gaben 0,4123 CO_2 und 0,1034 H_2O.

0,2416 g, nach Kjeldahl analysiert, erforderten 5,2 ccm n/5 Säure.

	Ber. für $C_{14}H_{17}NO_2$	Gef.
C	72,68	72,59
H	7,42	7,47
N	6,06	6,03

Spaltung des Vorigen in Essigsäure und

p-Amino-o,o-diallylphenol, $(p)NH_2.C_6H_2\begin{cases}OH\\C_3H_5(o)\\C_3H_5(o)\end{cases}$.

Nach 1stündigem Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Überleiten von Wasserstoff hatte die Acetverbindung sich klar gelöst. Aus der auf 0° abgekühlten Flüssigkeit fällte Natriumbicarbonatlösung das Aminophenol in öligen Tropfen, die erst nach längerem Stehen im Eisschrank und selbst dann nur unvollständig erstarrten. Infolgedessen war die Ausbeute an Reinprodukt (Schmelzp. 78° nach dem Umlösen aus Benzin) gering. Nach dem anderen Verfahren — Reduktion des Nitrosodiallylphenols — ist die Verbindung viel leichter zu erhalten.

IV. Über eine Synthese des Eugenols.[1]

(Mitbearbeitet von *F. Kremers.*)

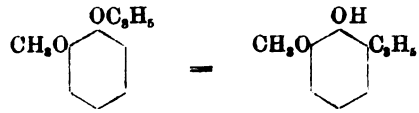
Wie früher[2]) mitgeteilt, wird bei der Umlagerung des Guajacolallyläthers nicht das gewöhnliche Eugenol

[1]) Eugenolmethyläther ist schon vor längerer Zeit von Moureu (Bull. soc. chim. [3] **15**, 651 (1896)) aus Veratrol, Allyljodid und Zink dargestellt worden. — Über die Synthese des im Elemiöl vorkommenden Elemicins (Allylpyrogalloltrimethyläthers) mit Hilfe der Allylätherumlagerung hat vor kurzem F. Mauthner eine Mitteilung gemacht (diese Annalen **414**, 250 (1917)).

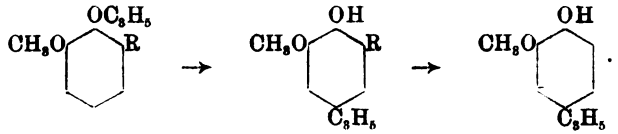
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3161 (1912); diese Annal. **401**, 50 (1913).

Digitized by Google

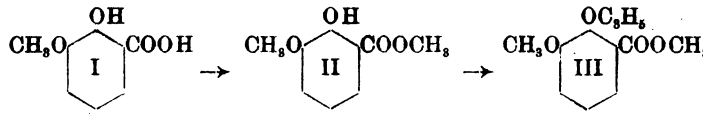
(p-Allylguajacol), sondern ein Isomeres (o-Allylguajacol, Orthoeugenol) erhalten:



Durch folgende Abänderung aber müßte aus dem Guajacol auch das *gewöhnliche Eugenol* (*p-Eugenol*) zu gewinnen sein: Die Orthostellung im Guajacol wird für den Eintritt des Allyls gesperrt durch vorherige Einführung eines anderen Substituenten, der so beschaffen sein muß, daß er sich später (nach erfolgter Allylierung) wieder leicht entfernen läßt. Alsdann verwandelt man in den Allyläther, lagert um und kommt so zu einem p-Eugenolderivat, aus dem man den Substituenten nur wieder wegzuschaffen braucht, um p-Eugenol selbst zu erhalten:



Ein geeignetes Derivat dieser Art ist die aus Guajacol nach der Kolbe-Schmittschen Reaktion leicht zu erhaltende *Guajacolcarbonsäure*[1]) (I). Aus ihr stellt man sich den *Methylester* (II) und aus diesem den *Allyläthermethylester* (III) dar:



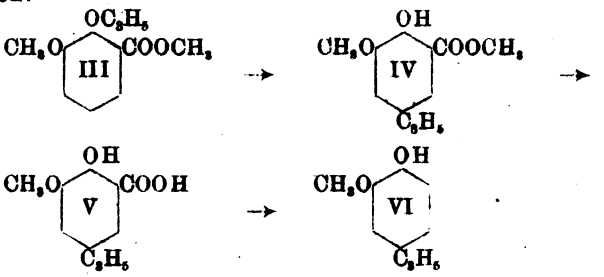
Von letzterem aus hat man es nun durch die Reihenfolge, in welcher man die Operationen (Umlagerung und Verseifung) vornimmt, ganz in der Hand, entweder nur *p-Eugenol* oder nur *o-Eugenol* entstehen zu lassen.

1. *Umwandlung in p-Eugenol.* Der Allylätherester wird umgelagert, wobei infolge der Nichtverdrängbar-

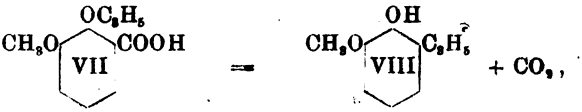
[1]) Chemische Fabrik v. Heyden, D.R.P. 51381, Klasse 22, und Ber. d. d. chem. Ges. 23, Refer. 418 (1890); Fritsch, diese Annalen 301, 358 (1898).

Digitized by Google

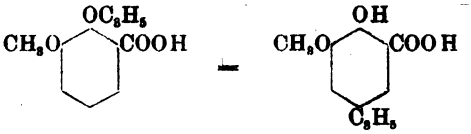
keit des $COOCH_3$ das Allyl nur in die Parastellung treten kann. Der entstandene *p-Allylguajacolcarbonsäureester* (IV) wird verseift und die freie Säure (V) durch Kochen mit Dimethylanilin in Kohlensäure und *p-Eugenol* (VI) gespalten:



2. *Umwandlung in o-Eugenol.* Hier wird umgekehrt verfahren, d. h. *zuerst verseift und dann erst umgelagert bzw. gespalten.* Man bekommt also zunächst *Allylätherguajacolcarbonsäure* (VII), die statt des nicht verdrängbaren $COOCH_3$ das verdrängbare COOH enthält, so daß das Allyl nun die Wahl hat, entweder in die unbesetzte Parastellung oder unter Verdrängung des Carboxyls in die Orthostellung zu gehen. Tatsächlich und ganz entsprechend dem in früheren ähnlichen Fällen[1]) Beobachteten findet fast ausschließlich die Verdrängung, also die Bildung von *o-Eugenol* (VIII), statt:



während die Paraallylierung



nur in ganz geringem Betrage erfolgt. — Natürlich hat die Bildung des o-Eugenols auf diesem Umwege bloß theoretisches Interesse, da es ja aus Guajacol selbst viel einfacher zu erhalten ist.

[1]) Diese Annalen **401**, 66, 75, 77, 81, 83 (1913).

Digitized by Google

Experimentelles.

Der schon von Fritsch[1]) beschriebene *Guajacolcarbonsäuremethylester* stellt sich am besten durch 10stündiges Kochen der Säure mit 5 Tln. Methylalkohol und $^1/_2$ Tl. Schwefelsäure dar. Nach dem Erkalten gießt man in 20 Tle. Wasser, saugt ab und wäscht mit Sodalösung nach. Ausbeute fast theoretisch. Schmelzpunkt 66—66,5° (nach Fritsch 63°, nach Einhorn 73°). Aus der Lösung des Esters in verdünnter Natronlauge fällt stärkere Lauge ein krystallinisches Esternatriumsalz.

Allylätherguajacolcarbonsäuremethylester (2-Allyloxy-3-methoxy-benzoesäuremethylester,

$$(3)CH_3O.C_6H_3\begin{cases}OC_3H_5(2)\\COOCH_3(1)\end{cases}.$$

Eine Mischung von 84 g des vorigen Esters, 65 g Allylbromid, 75 g Kaliumcarbonat, 5 g gepulvertem Jodkalium und 100 g Methyläthylketon (in Acetonlösung bleibt die Umsetzung wegen des zu niedrigen Siedepunktes unvollständig) wurde 7 Stunden gekocht, nach dem Erkalten mit Wasser und Äther versetzt und die ätherische Lösung durch Schütteln mit 2prozentiger Natronlauge von geringen Resten unverändert gebliebenen Esters befreit. Nach Trocknen über Kaliumcarbonat und Abdestillieren alles Flüchtigen im Vakuum aus dem Wasserbade verblieben 99 g des allylierten Esters als gelbliches Öl, das mit Alkohol und Eisenchlorid keine Färbung mehr gab, also ganz frei von dem Ausgangsester war. Eine Probe siedete unter 8 mm Druck bei 165—167°, lagerte sich aber hierbei, wie die Eisenchloridreaktion nachwies, schon zum kleinen Teil in den C-Allylester um.

Allylätherguajacolcarbonsäure (2-Allyloxy-3-methoxy-benzoesäure, $(3)CH_3O.C_6H_3\begin{cases}OC_3H_5(2)\\COOH(1)\end{cases}$.

Beim Kochen des vorigen Esters mit dem doppelten Volumen 30prozentiger methylalkoholischer Kalilauge und

[1]) A. a. O.; vgl. auch Einhorn, diese Annalen **311**, 61 (1900).

Digitized by Google

so viel Methylalkohol, daß das Öl sich löst, ist die Verseifung in wenigen Minuten beendet. Aus der mit Wasser verdünnten und mit Salzsäure versetzten Lösung fällt die Säure (22 g aus 30 g Ester) als sofort erstarrendes Öl aus. Aus heißem Benzol-Benzin oder 50prozentiger Ameisensäure erscheint sie in zarten, kurzen Nädelchen vom Schmelzp. 65°. Von Eisenchlorid wird sie nicht gefärbt.

0,1651 g gaben 0,3838 CO_2 und 0,0856 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_4$	Gef.
C	63,43	63,40
H	5,82	5,80

0,4531 g verbrauchten 21,65 ccm n/10 Kalilauge.

	Ber. für	Gef.
Molgew.	208,1	209,8

Umwandlung der Allyläthersäure in o-Eugenol,

$$(3)CH_3O.C_6H_3\begin{cases}OC_3H_5(2)\\COOH(1)\end{cases} = (3)CH_3O.C_6H_3\begin{cases}OH(2)\\C_3H_5(1)\end{cases} + CO_2 .$$

Beim Erhitzen von 10 g der Säure im Ölbad begann die Abspaltung von Kohlensäure schon um 110°. Nach allmählicher Steigerung der Temperatur setzte plötzlich eine äußerst lebhafte Reaktion mit Selbsterhitzung bis auf etwa 250° ein. Beim Abdestillieren ging zwischen 240° und 270° ein farbloses, nelkenartig riechendes Öl (6 g) über, das an Sodalösung eine kleine Menge (0,2 g) der weiter unten beschriebenen p-Allylguajacolcarbonsäure abgab. Von dieser Beimengung befreit, siedete das Öl jetzt scharf bei 250—251° (760 mm). Mit Phenylisocyanat gab es ein Phenylcarbaminat vom Schmelzpunkt 101°, mit p-Nitrobenzoylchlorid ein p-Nitrobenzoat vom Schmelzp. 97°. Es lag also reines *Orthoeugenol* vor.

C-Allylguajakolcarbonsäuremethylester
(2-Oxy-3-methoxy-5-allylbenzoesäuremethylester),

$$\begin{matrix}(3)CH_3O\\(5)C_3H_5\end{matrix}\rangle C_6H_2\langle\begin{matrix}OH(2)\\COOCH_3(1)\end{matrix},$$

und zugehörige Säure.

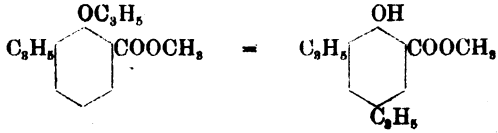
Auf 230—240° erhitzt gerät der Allyläthermethylester unter plötzlichem Steigen des Thermometers auf

Digitized by Google

etwa 300° in so stürmisches Sieden[1]), daß ein Teil der Flüssigkeit aus dem Kolben geschleudert wird. Zur Mäßigung der Reaktion haben wir diesmal ein neues Verfahren — Arbeiten unter vermindertem Druck und dadurch bewirkter Siedepunktserniedrigung — angewandt, das sich so gut bewährte, daß es auch für andere Fälle dieser Art empfohlen werden kann. Zunächst wurde durch einen Vorversuch festgestellt, daß die Umlagerung langsam und ohne in Selbsterhitzung überzugehen schon um 200° erfolgt. Auf diese Temperatur mußte also, wenn man unter Beibehaltung der für die Verfolgung der Umlagerung so bequemen Siedemethode eine *allmähliche* Umlagerung erzielen wollte, der Siedepunkt herabgesetzt werden. Durch Verminderung des Druckes auf 60 mm konnte dies erreicht werden. Beim Kochen des Ätheresters unter diesem Druck stellte sich der Rückflußsiedepunkt zunächst auf 201° ein, stieg von da in 45 Minuten auf 212,5° und wurde dann konstant.[2]) Nun wurde im hohen Vakuum (12 mm) abdestilliert, wobei die ganze Menge bei 173—174° überging und in der Vorlage sofort zu einer krystallinischen Masse erstarrte.

[1]) Über ähnliches Verhalten des Allyläthersalicylsäuremethylesters vgl. die frühere Abhandlung S. 70.

[2]) Nach Früherem (vgl. diese Annalen **401**, S. 23, 61, 63, 71, 97) findet bei den Allyläthern solcher Phenole, die einen negativen Orthosubstituenten enthalten (Salicylsäureester, Salicylaldehyd, o-Nitrophenol) die Umlagerung nicht unter Erhöhung, sondern unter Erniedrigung des Siedepunktes statt. Die Abweichung von dieser Regel im obigen Falle erklärt sich daraus, daß es sich hier nicht wie in den eben angeführten Fällen um Ortho-, sondern um Paraallylierung handelt. Durch den höheren Siedepunkt des Paraderivats wird die zu erwartende Siedepunktserniedrigung nicht nur ausgeglichen, sondern sogar überwogen. Aus demselben Grunde wird auch bei der *zweiten* Allylierung des Salicylsäuremethylesters,



der Siedepunkt nicht erniedrigt, sondern im Gegenteil erhöht.

Digitized by Google

Hat man durch einen solchen Versuch die für eine gegebene Temperatur erforderliche Zeit festgestellt, so kann bei folgenden Darstellungen natürlich wieder unter gewöhnlichem Druck gearbeitet werden, indem man einfach so lange und so hoch (unterhalb des Siedepunktes) erhitzt, als dies nach dem Ergebnis des Siedeversuchs nötig ist. Daß man auch so eine quantitative Ausbeute erhält, zeigte ein Versuch, bei dem 20 g des flüssigen Ätheresters im Ölbad 1 Stunde lang auf 200° erhitzt wurden. Nach dem Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer harten Krystallmasse, die an Ton nur noch Spuren von Öl abgab. Durch Umkrystallisieren wurden 17 g von reinem C-Allylderivat erhalten.

Aus heißem Benzin krystallisiert der Ester in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzp. 55—55,5°. Mit Eisenchlorid gibt er (ebenso die freie Säure) indigoblaue Färbung. Aus der Lösung in verdünnter Natronlauge wird schon durch einen geringen Überschuß des Alkalis ein krystallinisches Esternatriumsalz gefällt.

0,2230 g gaben 0,5306 CO_2 und 0,1283 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{14}O_4$	Gef.
C	64,83	64,89
H	6,35	6,44

Zur Gewinnung der *freien Säure* wurde der Ester mit einem großen Überschuß von starkem methylalkoholischem Kali versetzt und ohne Rücksicht auf die dadurch bewirkte reichliche Ausscheidung von Kaliumester eine Stunde lang gekocht. Ausfällen mit Salzsäure ergab eine feste Säure, die jedenfalls kristallwasserhaltig war, da der unscharfe Schmelzp. 85—88°, den sie lufttrocken besaß, sich bei mehrtägigem Trocknen im Vakuum auf 125—127° erhöhte.[1]) Aus wenig Benzol in der Hitze umkrystallisiert, erschien sie in feinen, zugespitzten Prismen vom scharfen Schmelzp. 127°. Beim Umlösen einer Probe aus heißem verdünntem Methylalkohol wurden die mehr

[1]) Auch Guajacolcarbonsäure krystallisiert nach Fritsch (a. a. O.) mit einem Molekül Wasser.

Digitized by Google

tafelförmigen Krystalle der niedriger schmelzenden wasserhaltigen Säure zurückerhalten.

0,1539 g der entwässerten Säure gaben 0,3567 CO_2 und 0,0812 H_2O.
0,1861 g verbrauchten 8,90 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge.

	Ber. für $C_{11}H_{12}O_4$	Gef.
C	63,43	63,21
H	5,82	5,90
Molgew.	208,1	209,1

Spaltung der vorigen Säure in Kohlensäure und Eugenol.

15,6 g der wasserfreien Säure wurden in 30 g Dimethylanilin erhitzt. Die Lösung nahm erst Himbeerfarbe an, die später wieder verschwand. Die Kohlensäureabspaltung begann um 160° und war nach $^3/_4$stündigem Kochen beendet. Entwickelt wurden 1680 ccm CO_2 von 18° und 760 mm Druck, entsprechend 92 Proz. der theoretischen Menge. Aus dem mit Äther verdünnten Rückstand wurde mittels Salzsäure das Dimethylanilin entfernt und die mit Natriumcarbonat gewaschene Lösung über Chlorcalcium getrocknet. Die Destillation ergab 10 g reines *Eugenol* vom scharfen Siedep. 254° (760 mm). Durch Darstellung des Phenylcarbaminats (Schmelzp. 95,5°) und des p-Nitrobenzoats (Schmelzp. 81°) wurde die Identität außer Zweifel gestellt.

Ebenso leicht kann das Eugonol direkt aus dem C-Allylguajacolcarbonsäure*methylester* erhalten werden, indem man diesen 4 Stunden lang mit Anilin kocht:

$$(C_3H_5)(CH_3O)C_6H_2(OH)\cdot COOCH_3 + C_6H_5NH_2 = (C_3H_5)(CH_3O)C_6H_3\cdot OH + C_6H_5NH\cdot CH_3 + CO_2.$$

Die Ausbeute an Eugenol beträgt hier 80 Proz.

(Geschlossen den 18. Februar 1919.)

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften in München.]

Untersuchungen über Chlorophyll;

von *Richard Willstätter.*

(Eingelaufen am 29. September 1918.)

XXV. Über Phytol II;

von *Richard Willstätter, Otto Schuppli* und *Erwin W. Mayer*[1]).

Einleitung.

Das Phytol ist von Willstätter und Hocheder[2]) als Komponente des Chlorophylls beliebiger Herkunft aufgefunden und als ungesättigter primärer Alkohol erklärt worden. Seine Zusammensetzung entsprach am besten der Formel $C_{20}H_{39}.OH$, aber die Formel mit einem Kohlenstoffatom weniger war nach den Analysen nicht ausgeschlossen. Der Alkohol ist nicht krystallisierbar und viele von seinen Verbindungen, auch alle Produkte seines Abbaus, entbehren des Krystallisationsvermögens. Für seine Kennzeichnung eignet sich sein in Äther leicht lösliches Natriumsalz, sein Phenyl- und α-Naphthylurethan

[1]) Die Ergebnisse sind in Kürze in den „Untersuchungen über Chlorophyll" von Willstätter und Stoll angeführt worden. Einen großen Teil der im chemischen Laboratorium der Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich in den Jahren 1911 und 1912 ausgeführten Versuche enthält die Promotionsarbeit von Otto Schuppli „Beiträge zum Abbau des Phytols" (Zürich 1912). Es war geplant, die Untersuchung mit einem bedeutenderen Aufwand an Ausgangsmaterial fortzusetzen und namentlich die Angaben über die beim Abbau des Phytols entstehenden Carbonsäuren zu vervollständigen. Da die Zeitverhältnisse die Verwirklichung dieser Absicht nicht gestatteten, muß die Arbeit veröffentlicht werden, ohne daß sie ihren Abschluß erreicht hat.

[2]) Diese Annalen **354**, 205 (1907).

Digitized by Google

und seine Phtalestersäure mit ihrem Silbersalz von eigentümlichen Löslichkeitsverhältnissen.

Eine Untersuchung von Willstätter, E. W. Mayer und E. Hüni[1]) vervollständigte die Beschreibung des Phytols. Der entsprechende gesättigte Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{20}H_{42}$, Phytan, und die beiden Olefine $C_{20}H_{40}$ und $C_{20}H_{38}$ sind bekannt. Die Hydrierung mit der für diesen Fall ausgebildeten Platinmethode führt zum Dihydrophytol, das beim Erhitzen mit Natronkalk die gesättigte Carbonsäure, Phytansäure, liefert.

Das Phytol enthält eine verzweigte Kette. Um Aufschlüsse über ihre Struktur und über den Ort der doppelten Bindung zu gewinnen, begann die Arbeit von Willstätter, Mayer und Hüni den Abbau durch Oxydation. Der Alkohol addiert Ozon, er war also ein geeignetes Objekt für die Ozonidmethode, die C. Harries[2]) mit großem Erfolge zur Konstitutionsbestimmung organischer Verbindungen eingeführt hat. Zu denselben Produkten wie die Spaltung des Ozonids führt die Oxydation mit Chromsäure, so daß die Anwendung der beiden Methoden eine Kontrolle der Ergebnisse zu bieten versprach.

Aus dem Gemisch von Oxydationsprodukten wurden Ketone und Carbonsäuren isoliert. Aus nicht destilliertem Phytol ging als Hauptprodukt ein Keton hervor, dem die Formel $C_{15}H_{30}O$ zugeschrieben wurde, aus destilliertem Phytol ein sehr ähnliches Produkt, dessen Analyse für die Formel $C_{13}H_{26}O$ sprach. Daher schienen sich rohes und destilliertes Phytol, die wir α- und β-Phytol nannten, durch den Ort der Äthylenbindung zu unterscheiden. Sie wurde zwischen dem fünften und sechsten Kohlenstoffatom (das hydroxyltragende als erstes gerechnet) bei natürlichem, zwischen dem siebenten und achten bei destilliertem Phytol angenommen.

---

[1]) Diese Annalen **378**, 73 (1910).

[2]) Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen (1903—1916); Berlin, Verlag von J. Springer. 1916.

Digitized by Google

Viele Befunde der angeführten Arbeit, z. B. die zu hohen und zu nahe beieinanderliegenden Siedepunkte der erhaltenen Ketone und einiger anderer Verbindungen waren unsicher und störend und geboten eine Nachprüfung der Untersuchung. Dabei hat es sich gezeigt, daß das Kapitel des Phytolabbaues Fehler enthält und daß auch die Schlußfolgerungen hinsichtlich des Ortes der Doppelbindung abgeändert werden müssen. Die angegebene Verschiedenheit der Oxydationsprodukte von rohem und destilliertem Phytol hat sich als unrichtig erwiesen; α- und β-Phytol enthalten also die Doppelbindung am nämlichen Orte. Unterscheidend bleibt, daß das Phytol nach seiner Destillation leichter Wasser abspaltet, nämlich beim Erwärmen mit Phthalsäureanhydrid oder mit Essigsäure unter den Bedingungen der Veresterung nach Menschutkin.

Es ist nicht unmöglich, daß die Unterschiede lediglich durch ungleiche Reinheit von destilliertem und rohem Phytol bedingt sind, aber es ist wohl wahrscheinlicher, daß zwei geometrisch isomere Formen des Alkohols vorliegen.

Von dem durch Oxydation des Phytols nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen und durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigten Keton sind nochmals zahlreiche Analysen ausgeführt worden, von denen wieder die meisten scharf, einige nur ziemlich gut für die alte Formel $C_{15}H_{30}O$ stimmten. Die untereinander nur wenig differierenden Analysen ergaben im Mittel

C 79,78, H 13,34,

während die Theorie verlangt für die Formeln

	$C_{15}H_{30}O$	$C_{16}H_{32}O$	$C_{17}H_{34}O$
C	79,57	79,91	80,23
H	13,37	13,43	13,48

Aber alle diese Präparate sind, auch nach der sorgfältigen Fraktionierung, unrein; sie enthalten sauerstoffreichere Beimischungen. Wie hartnäckig diese dem Keton folgen, zeigt sich an einigen ersten Versuchen, in denen

Digitized by Google

wir die Konstanz der Zusammensetzung durch Überführen in Kondensationsprodukte und Wiederisolierung aus denselben prüften. Ein nach der Ozonidmethode erhaltenes Ketonpräparat beispielsweise wurde in das Oxim verwandelt und daraus nach fraktionierter Destillation desselben im Vakuum durch Hydrolyse mit Schwefelsäure wiedergewonnen und abermals unter vermindertem Druck destilliert.

Zusammensetzung vor der Reinigung: C 79,60, H 13,48,
„ nach „ „ : C 79,42, H 13,28.

Ein mit Chromsäure aus Phytol gewonnenes Ketonpräparat kondensierten wir mit m-Hydrazinbenzoesäure und fällten das Hydrazon aus petrolätherischer Lösung durch Ammoniak. Nach der Hydrolyse dieses Derivats mit verdünnter Schwefelsäure und nochmaliger Destillation im Vakuum war die Zusammensetzung fast unverändert.

Vor der Reinigung: C 79,61, H 13,34.
Aus d. Verb. m. Hydrazinbenzoësäure isoliert: C 79,81, H 13,54.

Dennoch waren die Präparate nicht rein. Die Schwierigkeit ist erst durch wiederholte Überführung in einige besonders geeignete Derivate, Umkrystallisieren und Hydrolyse derselben überwunden worden. Am geeignetsten war dafür die 1-Naphthylhydrazin-4-sulfosäure, deren Verbindungen sehr gut krystallisieren. Sie bietet gegenüber üblichen Reagenzien für die Reinigung der Carbonylverbindungen den Vorzug, daß sich ihre Salze durch Ausschütteln der wäßrigen Lösung mit Äther von indifferenten Beimischungen trennen lassen. Gefährlicher waren aber die Beimischungen, die ebenfalls mit dem Hydrazin reagierten und erst beim Umkrystallisieren der Verbindung in der Mutterlauge blieben. Es ist wahrscheinlich, daß das Ozonid des Phytols einen Teil des Sauerstoffs an eine entfernter vom Ort der Doppelbindung liegende Stelle des Moleküls abgibt und daß ähnliche Erscheinungen bei dem durch Ozon aus dem Keton gebildeten Peroxyde und bei der Einwirkung von Chromsäure auf Phytol eintreten.

Digitized by Google

Die Analyse des mit Naphthylhydrazinsulfosäure gereinigten Präparates ergab im Mittel

C 80,23, H 13,48

und die durchschnittliche Zusammensetzung des noch weiter mit Semicarbazid gereinigten Präparates war

C 80,23, H 13,52.

Daraus ist für das Keton mit großer Wahrscheinlichkeit die Formel $C_{17}H_{34}O$ abzuleiten, mit der seine physikalischen Konstanten in Einklang stehen und die auch bei der Untersuchung verschiedener Derivate bestätigt worden ist. Bei der Einwirkung von Ozon oder von Chromsäure auf dieses Keton entsteht nicht, wie angenommen worden war, ein niedrigeres, sondern das Keton enthält wieder und etwas reichlicher Beimischungen von größerem Sauerstoffgehalt.

Die Fettsäure, die hauptsächlich neben dem Keton auftritt und die auch aus ihm durch Oxydation entsteht, hat nicht die früher angenommene Zusammensetzung $C_{14}H_{28}O_2$, sondern ihr kommt wahrscheinlich die Formel $C_{16}H_{32}O_2$ zu.

Das Phytol enthält also die Doppelbindung zwischen dem dritten und vierten Kohlenstoffatom. Die Phytensäure, die sich leicht in ein isomeres Lacton verwandelt, war als Δ^2-Säure angesehen worden. Sie dürfte indessen gemäß der Formel $C_{15}H_{31}.\overset{|}{\underset{CH_3}{C}}=\overset{|}{\underset{CH_3}{C}}.CO_2H$ die Doppelbindung in α,β-Stellung enthalten, da nach den Untersuchungen von F. Fichter[1]) Alkyle in α- und β-Stellung Unbeständigkeit der Δ^1-Säuren gegen 60prozentige Schwefelsäure herbeiführen, unter deren Einwirkung sie vollständig in Lactone übergehen.

Die hypothetische Strukturformel des Phytols, die Willstätter, Mayer und Hüni „als eine für die weitere Untersuchung wegleitende Vermutung“ anführten, hat an

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4711 (1909).

Digitized by Google

Wahrscheinlichkeit verloren. Aus dem Befunde, daß bei der Oxydation des Phytols Abkömmlinge mit verzweigter Kohlenstoffkette auftreten, während man dabei noch keine normalen Verbindungen beobachtete, läßt sich mit Sicherheit bisher nur folgern, daß das Kohlenstoffgerüst des Phytols mehrfach verzweigt ist.

Experimenteller Teil.

Trennung der Carbonylverbindungen von Beimischungen.

Wenn man Ketone oder Aldehyde mittels der Oxime, Semicarbazone oder Arylhydrazone zu isolieren oder reinigen sucht, so hängt der Erfolg vom Krystallisationsvermögen der Verbindungen ab. Die Abbauprodukte des Phytols liefern zumeist ölige Derivate. Indessen auch gut krystallisierende Derivate von Carbonylverbindungen scheiden sich aus Gemischen mit indifferenten Produkten schwierig aus. Es ist deshalb nützlich, den gebräuchlichen Substitutionsprodukten und Analogen des Phenylhydrazins, die in den Werken von H. Meyer („Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen") und von L. Rosenthaler („Der Nachweis organischer Verbindungen") aufgezählt sind, noch Reagenzien anzureihen, die außer der kondensationsfähigen Gruppe noch eine sauere enthalten. Das Hydrazon läßt sich dann infolge der Löslichkeit seiner Alkalisalze in Wasser von indifferenten Substanzen quantitativ trennen und durch Ansäuern der wäßrigen Lösung isolieren, auch wenn nur wenig und verdünnte Carbonylverbindung vorlag.

p-Phenylhydrazinsulfosäure war ungeeignet, da sie sich mit dem Keton $C_{17}H_{34}O$ nicht kondensieren ließ. Phenylhydrazin-m-carbonsäure gab zwar mit vielen Ketonen geeignete Hydrazone, aber in unserem Falle krystallisierten die Salze schwierig. Am geeignetsten erwies sich Naphthylhydrazin-4-sulfosäure. Die freie Säure kondensierte sich zum Unterschied von Hydrazinbenzoesäure schwierig, dagegen leicht ihre Alkalisalze. Daher

Digitized by Google

wird dieses Reagens als Kaliumsalz in konzentrierter wäßriger Lösung angewandt, das Keton z. B. mit Holzgeist verdünnt. Das Kaliumsalz des Kondensationsproduktes fällt entweder krystallinisch aus und wird nach dem Abfiltrieren mit Methyl- oder Äthylalkohol und Äther gewaschen oder es ist in Wasser leicht löslich und wird durch Ausäthern von Begleitstoffen befreit. Die ausgeätherte Lösung oder besser das isolierte Alkalisalz der Hydrazonsulfosäure hydrolysiert man durch Kochen mit etwa 17prozentiger Schwefelsäure oder oft besser nach der Methode von E. Fischer[1]) mit Hilfe von Brenztraubensäure. Der Anwendung des Reagens beim Keton $C_{17}H_{34}O$ sollen einige einfachere Beispiele vorangeschickt werden.

Derivate der m-Hydrazinbenzoësäure. Die von A. Roder[2]) dargestellte Säure ist in Alkohol äußerst schwer löslich. Man erkennt daher Eintreten und Ende der Kondensation an ihrer Auflösung, wenn man molekulare Mengen von Hydrazinbenzoësäure und einem Keton mit Alkohol am Rückflußkühler erwärmt. Beim Eindunsten im Vakuum hinterblieben manche Verbindungen krystallisiert, in anderen Fällen stellten wir die gut krystallisierenden Ammonsalze dar.

Die Methyläthylketonphenylhydrazon-m-carbonsäure ist in Alkohol sehr leicht, in Benzol ziemlich leicht, in Äther schwer löslich und krystallisiert in Täfelchen vom Schmelzp. 143°.

0,3085 g gaben 36,5 ccm Stickgas bei 12° u. 730 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{14}O_2N_2$	Gef.
N	13,62	13,43

Die Methylhexylketonphenylhydrazon-m-carbonsäure krystallisierte nicht; ihr Ammonsalz bildete büschelförmig gruppierte Blättchen vom Schmelzp. 151° und ließ sich aus Alkohol, worin es heiß sehr leicht, kalt ziemlich schwer löslich war, gut umkrystallisieren.

[1]) Diese Annalen **253**, 57, 63 (1889).

[2]) Diese Annalen **236**, 164 (1886).

Digitized by Google

0,2345 g (Ammonsalz) gaben 31,6 ccm Stickgas bei 13° und 710 mm Druck.

	Ber. für $C_{15}H_{25}O_3N_3$	Gef.
N	15,05	14,80

Die Methylnonylketonphenylhydrazon-m-carbonsäure bildete kuglige Krystallaggregate vom Schmelzp. 93°. Sie ist in Alkohol und Benzol schon kalt sehr leicht, in Petroläther sehr schwer löslich. Das Präparat ist nicht haltbar. Schön ist das Ammoniumsalz, das farblose, bei 146—147° unter Aufschäumen schmelzende Blättchen bildet und in Alkohol und Wasser kalt sehr schwer, heiß sehr leicht löslich ist.

I. 0,2639 g (Ammonsalz) gaben 0,6479 CO_2 und 0,2302 H_2O.
II. 0,2339 g „ „ 28,4 ccm Stickgas bei 13° und 701 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{31}O_3N_3$	Gef. I	Gef. II
C	67,23	66,96	—
H	9,72	9,76	—
N	13,10	—	13,16

Methylstearylketonphenylhydrazon-m-carbonsäure. Farblose, kuglige Krystallwärzchen vom Schmelzp. 83 bis 84° (unt. Zers.), in Alkohol heiß sehr leicht, kalt mäßig, in Äther auch beim Kochen sehr schwer löslich.

0,3734 g gaben 22,8 ccm Stickgas bei 11° und 724 mm Druck.

	Ber. für $C_{26}H_{44}O_3N_2$	Gef.
N	6,73	6,89

Das Ammonsalz krystallisiert aus alkoholischer Lösung in Blättchen, die bei 136° unter Zersetzung schmelzen, und ist in Wasser sehr schwer löslich. Die Hydrolyse mit siedender 17prozentiger Schwefelsäure lieferte, wie auch bei den voranstehenden Verbindungen, quantitativ reines Keton.

Carvonphenylhydrazon-m-carbonsäure. Wir vermischten käufliches Carvon mit dem Vierfachen von Limonen, um die Trennung mit Hydrazinbenzoësäure zu prüfen. Das Gemisch wurde, da sich das Carvon träge mit dem Reagens umsetzte, mit etwas mehr als der erforderlichen Menge

Digitized by Google

desselben in alkoholischer Lösung 1 Stunde lang gekocht. Dann machten wir alkalisch, verdünnten mit Wasser und gewannen durch Ausäthern das Limonen rein und fast vollständig zurück. Aus der wäßrigen Flüssigkeit wurde das Carvonderivat durch Ansäuern und Ausäthern isoliert. Es ist zum Unterschied von den beschriebenen Analogen in Äther sehr leicht, auch in Alkohol schon in der Kälte leicht, in Benzol kalt ziemlich schwer, heiß leicht löslich. Hieraus krystallisiert es in rautenförmigen Täfelchen vom Schmelzp. 158°.

0,3414 g gaben 30,1 ccm Stickgas bei 14° und 721 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{20}O_2N_2$	Gef.
N	9,86	9,78

Derivate der 1-Naphthylhydrazin-4-sulfosäure. Die nach H. Erdmann[1]) dargestellte Sulfosäure wurde als Natriumsalz oder als Kaliumsalz angewandt, das mit 3 Mol. Wasser krystallisiert (Trocknungsverlust bei 110°: gef. 16,28, ber. 16,30).

Methylnonylketonnaphthylhydrazon-4-sulfosäure. Das Salz der Sulfosäure in wäßriger, das Keton in methylalkoholischer Lösung wurden vermischt und 2 Stunden gekocht. Das Kondensationsprodukt schied sich in farblosen, glänzenden Blättchen ab, die bei 250—252° unter Zersetzung schmolzen.

0,2602 g Natriumsalz gaben 16,4 ccm Stickgas bei 17,5° und 726 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{29}O_3N_2SNa$	Gef.
N	6,79	6,93

Das Salz ist in Wasser und Alkohol in der Kälte schwer löslich, in Holzgeist sehr leicht, es zersetzt sich beim Aufbewahren.

Brenztraubensäurenaphthylhydrazon-4-sulfosäure. Bei der Hydrolyse der Ketonnaphthylhydrazonsulfosäuren mit Hilfe der Brenztraubensäure tritt ihr Hydrazon als primäres Kaliumsalz in gelben Blättchen auf. Dasselbe ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leicht lös-

[1]) Diese Annalen 247, 333 (1888).

Digitized by Google

lich, in Alkohol auch heiß sehr schwer. Es verliert sein Krystallwasser bei 100 bis 110° und schmilzt unter Zersetzung bei 203—204°.

0,3933 g (exsiccatortrocken) verloren 0,0103 H_2O (Gef. 2,54, ber. für $\frac{1}{2}H_2O$ 2,61).

0,1550 g (wasserfrei) gaben b. Veraschen m. H_2SO_4 0,0373 K_2SO_4.

0,2350 g „ „ 16,8 ccm Stickgas bei 18° und 716 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{11}O_6N_2SK$	Gef.	
N	7,73	7,78	—
K	10,79	—	11,02

Reinigung des Ketons $C_{17}H_{34}O$ *mit Naphthylhydrazinsulfosäure.*

Die Oxydation des Phytols wurde nach den Angaben der I. Abhandlung mit Ozon oder mit Chromsäure ausgeführt. Vor der Analyse und weiteren Reinigung destillierten wir die Rohprodukte von Keton mit guten Fraktioniervorrichtungen im Vakuum. Sie destillierten, wie früher angegeben, unscharf innerhalb ziemlich weiter Grenzen (bis zu 10°) und hinterließen beträchtliche Rückstände im Kolben. Die Zusammensetzung der Präparate aus rohem Phytol entsprach genau den früheren Angaben, das Oxydationsprodukt des destillierten Phytols gab sehr ähnliche Werte und zwar etwas höhere Zahlen für Kohlenstoff als die früher angeführten.

Nr.	Phytol	Oxydationsmittel	Zusammensetzung d. Ketons C	H	Analytische Belege Subst.	CO_2	H_2O
1	roh	Ozon	79,93	13,38	0,1782	0,5223	0,2131
2	„	CrO_3	80,04	13,39	0,1738	0,5101	0,2080
			79,89	13,38	0,1841	0,5393	0,2202
3	destilliert	Ozon	79,87	13,33	0,1637	0,4794	0,1950
			79,82	13,28	0,1583	0,4633	0,1878
4	„	„	79,60	13,48	0,2045	0,5969	0,2463
5	„	„	79,61	13,34	0,2502	0,7304	0,2987
6	„	CrO_3	79,72	13,30	0,1678	0,4905	0,1994
			80,05	13,28	0,1049	0,3079	0,1245
7	„	„	79,61	13,42	0,0939	0,2741	0,1126
8	„	„	79,41	13,13	0,2003	0,5832	0,2350

Digitized by Google

Für die Reinigung mit Naphthylhydrazinsulfosäure dienten z. B. 8,6 g von dem Präparat Nr. 5 aus destilliertem Phytol. Das Keton wurde in 25 ccm Holzgeist gelöst, das Kaliumsalz der Sulfosäure (13,3 g) in 20 ccm heißem Wasser. Beim Vermischen beider Lösungen fällt das Keton aus, aber die Ölschicht verschwindet beim Erwärmen rasch und in höchstens einer halben Stunde ist die Reaktion beendet. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem krystallinischen Brei, der mit gekühltem Methylalkohol und schließlich mit Äther gewaschen wird.

Das ausgeschiedene Kaliumsalz (15 g d. i. 82 Proz. d. Th.) ist in heißem Wasser schwer löslich, in kaltem fast unlöslich, in Holzgeist kalt schwer, beim Kochen sehr leicht löslich. Aus etwas Wasser enthaltendem Holzgeist krystallisiert es in feinen, weißen Nädelchen, die bei 140° sintern und bei 164—165° unter Gasentwicklung schmelzen. Die Substanz reduziert Fehlingsche Lösung auch beim Kochen nicht. Beim Aufbewahren zersetzt sie sich in wenigen Tagen.

I. 0,3178 g (im Vak. bei 50° getr.) gaben 15,0 ccm Stickgas bei 17° und 724 mm Druck.
II. 0,2337 g (im Vak. bei 50° getr.) gaben 11,2 ccm Stickgas bei 17° und 726 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{27}H_{41}O_8N_2SK$	I	II
N	5,46	5,18	5,28

Das Hydrazonsalz wurde teils (7,5 g) mit Schwefelsäure, teils (6 g) mit Brenztraubensäure gespalten.

Wir lösten das Salz in 30 ccm siedenden Wassers und setzten dieselbe Menge 34prozentige Schwefelsäure hinzu. Nach einstündigem Kochen wurde die ausgeschiedene Naphthylhydrazinsulfosäure abfiltriert und mit Alkohol und Äther nachgewaschen; aus dem Filtrat ätherten wir das Keton (2,6 g) aus. Dasselbe destillierte im Vakuum von 9—10 mm nach Abtrennung von 0,2 g Vorlauf konstant zwischen 170—172° (2 g; Präp. I der Analyse).

Zur Zerlegung nach dem besseren, zweiten Verfahren

Digitized by Google

nahmen wir das Hydrazon in 25 ccm Wasser auf und erhitzten mit überschüssiger, frisch destillierter Brenztraubensäure (2,4 g) eine Stunde lang unter Rückfluß. Um die Ausscheidung des Brenztraubensäurehydrazons zu vermeiden, verdünnte man mit 100 ccm Wasser und ätherte das abgeschiedene Keton aus, dessen ätherische Lösung mit Soda gewaschen wurde. Das Keton (Ausbeute 2,7 g) destillierte unter 9 mm Druck scharf zwischen 169—171° (Hauptfraktion 2,2 g, Bestimmung II und III).

I. 0,1662 g gaben 0,4881 CO_2 und 0,2008 H_2O.
II. 0,1570 g „ 0,4624 CO_2 „ 0,1886 H_2O.
III. 0,1620 g „ 0,4759 CO_2 „ 0,1952 H_2O.

	Ber. für		Gef.		
	$C_{17}H_{34}O$	$(C_{15}H_{30}O)$	I	II	III
C	80,23	(79,57)	80,09	80,32	80,12
H	13,48	(13,37)	13,52	13,44	13,48

Wiederholte man diese Reinigung, so änderte sich die Zusammensetzung des Ketons nicht mehr. Das analysierte Präparat behandelten wir aufs neue mit Naphthylhydrazinsulfosäure. Eigentümlicherweise, und diese Beobachtung wiederholte sich bei der Überführung des mit Semicarbazid gereinigten Präparates in das Naphthylhydrazon, vollzog sich die Kondensation des reineren Ketons bei gleicher Zusammensetzung der Lösung viel träger, man mußte noch Methylalkohol zufügen, so daß die Konzentration des gelösten Anteils größer wurde, und kochen. Das aus dem krystallisierten Kaliumsalz des Hydrazons durch Hydrolyse wiedergewonnene Keton diente für die nachstehende Analyse IV.

Es wäre noch möglich, daß bei dieser Hydrolyse ein gewisser Bruchteil von Nebenprodukt (z. B. Kohlenwasserstoff) entstände, der immer von neuem die Zusammensetzung beeinflußte. Dann müßte aber, wenn man die Kondensation des Ketons mit Naphthylhydrazinsulfosäure, ohne daß das Kaliumsalz isoliert und ausgewaschen wird, und die Hydrolyse wiederholt vornimmt, die Beimischung sich verdoppeln und sich in der Analyse mehr

Digitized by Google

bemerkbar machen. Der Versuch wurde (mit dem Präp. der Best. IV) ausgeführt und nach der zweimaligen Kondensation und Spaltung das Keton für die Analyse (V und VI) im Vakuum destilliert.

IV. 0,1985 g gaben 0,5827 CO_2 und 0,2402 H_2O.
V. 0,1660 g „ 0,4883 CO_2 „ 0,2054 H_2O.
VI 0,1669 g „ 0,4902 CO_2 „ 0,1982 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{34}O$	Gef. IV	V	VI
C	80,23	80,06	80,22	80,12
H	13,48	13,54	13,84	13,29

Alle diese Analysen rühren von einem einzigen Ausgangsmaterial her. Zur größeren Sicherheit und zur Untersuchung der der Kondensation entgehenden Anteile wiederholten wir die Überführung in das Hydrazon, a) mit 40 g Keton, die aus destilliertem Phytol mit Ozon gewonnen waren (Präp. 3 der Tabelle), b) mit 57 g Keton aus der Ozonisation von rohem Phytol (Präp. 1). Diesmal wurde das Kaliumsalz der Naphthylhydrazonsulfosäure nach gründlichem Waschen auch noch aus Methylalkohol umkrystallisiert und die Mutterlauge der Umkrystallisation mit der bei der Ausscheidung des Kaliumsalzes erhaltenen vereinigt. Aus den reinen Krystallisationen gingen bei der Zerlegung mit Brenztraubensäure und Destillation unter vermindertem Druck hervor: a) 29 g (Best. VII, VIII), b) 40 g Hauptfraktion (Best. IX, X).

VII. 0,2340 g gaben 0,6892 CO_2 und 0,2835 H_2O.
VIII. 0,1596 g „ 0,4705 CO_2 „ 0,1932 H_2O.
IX. 0,1413 g „ 0,4146 CO_2 „ 0,1705 H_2O.
X. 0,1763 g „ 0,5170 CO_2 „ 0,2113 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{34}O$	Gef. VII	VIII	IX	X
C	80,23	80,32	80,40	80,02	79,98
H	13,48	13,51	13,54	13,50	13,41

Die Mutterlaugen des Naphthylhydrazons enthielten scheinbar ein niedrigeres Keton. Aus dem Versuche b gewannen wir durch Hydrolyse (5,2 g) und abermalige Reinigung mittels des Naphthylhydrazons ein Präparat

Digitized by Google

(4,1 g), dessen Analyse zu tiefe Werte für die Formel $C_{17}H_{34}O$ ergab.

0,1733 g gaben 0,5072 CO_2 und 0,2162 H_2O.
0,1904 g „ 0,5659 CO_2 „ 0,2316 H_2O.

	Gef.	
C	79,82	79,57
H	13,96	13,36

Aber auch in diesem Fall gelang es, die Differenz auf eine Verunreinigung zurückzuführen und zu beseitigen durch nochmalige Umwandlung in eine krystallisierende Verbindung, das Semicarbazon, und Hydrolyse der umkrystallisierten Substanz.

XI. 0,1692 g gaben 0,4991 CO_2 und 0,2048 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{34}O$	Gef. XI
C	80,23	80,45
H	13,48	13,54

Der mit dem Hydrazin nicht reagierende Anteil des rohen Ketons hat nicht oder zum geringen Teil an seiner abweichenden Zusammensetzung schuld. Der indifferente, möglicherweise noch immer ketonhaltige Anteil betrug nach nochmaliger Behandlung mit der Naphthylhydrazinsulfosäure bei a) 3 g, bei b) 4, 2 g. Die Analyse ergab in der Tat bei dem Präparat aus b, aber nicht auch bei dem indifferenten Anteil des Versuches a, zu tiefe Werte für C und H, nämlich

Versuch a: Gef. C 79,01, H 13,68.
Versuch b: „ C 76,37, H 12,77.

Allein diese Differenz war zu gering, um die abweichende Zusammensetzung des gesamten Rohproduktes zu erklären. Auch die mit den Hydrazinen reagierende Hauptmenge des rohen Ketons muß eine Beimischung von sauerstoffreicherer Substanz enthalten haben.

Reinigung des Ketons $C_{17}H_{34}O$ mit Semicarbazid.

Aus den Rohprodukten des Ketons wurde das Semicarbazon oft als wachsähnliches oder teigartiges Produkt erhalten; trotz seiner großen Löslichkeit läßt es sich aus

Digitized by Google

Holzgeist bei starkem Abkühlen gut und ohne zu großen Verlust umkrystallisieren. Wir lösten es in der dreifachen Menge Methylalkohol in der Wärme auf, filtrierten von einer geringen Trübung und kühlten auf -20^0 ab. Die feinkrystallinische Abscheidung wurde auf der Nutsche rasch abgesaugt und mit abgekühltem Holzgeist vorsichtig nachgewaschen.

Das Semicarbazon krystallisiert in dünnen Prismen und in langen Blättchen vom Schmelzp. 66,5—67°. Hiernach sind die früheren Angaben 64,5° für das Derivat von $C_{15}H_{30}O$ und 62° für das des vermeintlichen Ketons $C_{18}H_{36}O$ zu berichtigen und ferner müssen die veröffentlichten Stickstoffbestimmungen verschiedener Derivate (siehe auch unten bei der Beschreibung des Ketons) auf Grund der nachfolgenden Analysen richtig gestellt werden.

I. 0,1943 g gaben 0,4954 CO_2 und 0,2088 H_2O.
II. 0,1625 g „ 0,4141 CO_2 „ 0,1771 H_2O.
III. 0,1260 g „ 14,4 ccm Stickgas bei 13° u. 723 mm Druck.
IV. 0,1621 g „ 18,7 ccm „ „ 13° „ 723 mm „
V. 0,2276 g „ 26,4 ccm „ „ 13,5° „ 725 mm „

	Ber. für $C_{18}H_{37}ON_3$	Gef.[1]) I	II	III	IV	V
C	69,38	69,54	69,54	—	—	—
H	11,98	12,03	12,20	—	—	—
N	13,50	—	—	12,78	12,90	12,98

Wurde die Hydrolyse des Semicarbazons mit Schwefelsäure bewirkt, so enthielt das Keton eine störende Suspension von sehr feinverteiltem Hydrazinsulfat; es war vorzuziehen, die Zerlegung durch Erwärmen mit 12prozentiger Salzsäure auszuführen.

Die Reinigung vermittelst des Semicarbazons führte zu Werten (An. XII, XIII), die auch für $C_{17}H_{34}O$ stimmten. Das angewandte Rohketon (Präp. Nr. 2, siehe oben) stammte von der Oxydation des nicht destillierten Phytols mit Chromsäure, ein anderes aus dem Ozonid und zwar gleichfalls von nicht destilliertem Phytol.

[1]) Nach der Methode von Kjeldahl fanden wir nur $^2/_3$ des wirklichen Stickstoffgehalts.

Digitized by Google

XII. 0,1600 g gaben 0,4706 CO_2 und 0,1928 H_2O.
XIII. 0,1847 g „ 0,5436 CO_2 „ 0,2221 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{34}O$	Gef. XII	XIII
C	80,23	80,22	80,27
H	13,48	13,48	13,46

Als wir ferner das mit Naphthylhydrazinsulfosäure gereinigte Keton durch das Semicarbazon hindurchführten, änderte sich seine Zusammensetzung nicht mehr. Das mit jenem Reagens einmal gereinigte Präparat der Analysen IX und X gab nach der Semicarbazonreinigung das Material für die Bestimmungen XIV und XV, das Präparat der Analysen VII und VIII lieferte nun die Best. XVI. In anderen Versuchen (Anal. XVII) war wiederholte Überführung in das Naphthylhydrazon vorangegangen.

XIV. 0,1687 g gaben 0,4971 CO_2 und 0,2028 H_2O.
XV. 0,1719 g „ 0,5067 CO_2 „ 0,2088 H_2O.
XVI. 0,1495 g „ 0,4402 CO_2 „ 0,1816 H_2O.
XVII. 0,1985 g „ 0,5827 CO_2 „ 0,2402 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{34}O$	Gef. XIV	XV	XVI	XVII
C	80,23	80,36	80,39	80,30	80,06
H	13,48	13,45	13,59	13,59	13,54

Keton $C_{17}H_{34}O$.

Auch nach der sorgfältigsten Reinigung zeigte das Keton öfters, aber nicht immer, die für das destillierte Rohprodukt so charakteristische hellgrünlichgelbe Farbe, die beim Stehen allmählich verschwand. Es destilliert rückstandslos und konstant bei 175—175,5° unter 11 mm Druck (Hg im Dampf) als leichtbewegliches, mit den üblichen Lösungsmitteln mischbares Öl. Die Dichte ist durch die Reinigung etwas niedriger, der Brechungsindex etwas höher geworden.

$d_4^{\frac{1}{2}} = 0{,}844$, $d_4^{20} = 0{,}834$; $n_D^{20} = 1{,}44516$, Mol.-Refr. 80,2, ber. 80,7.

Das Keton addiert in Chloroformlösung ein Molekül Brom. Dennoch enthält es nur eine geringe Menge Enolform.

Digitized by Google

Die Bestimmung mit Brom in alkoholischer Lösung nach der schönen Methode von K. H. Meyer[1]) ergab bei frisch destillierten und bei länger aufbewahrten Präparaten übereinstimmend 3 bis 4 Proz. Enol.

Das Oxim destilliert als farbloses, schwer bewegliches Öl von $d_4^0 = 0{,}879$ bei 201,6—202° unter 9 mm Druck.

I. 0,1742 g gaben 0,4858 CO_2 und 0,2042 H_2O.
II. 0,1542 g „ 0,4284 CC_2 „ 0,1819 H_2O.
III. 0,4405 g „ 20,3 ccm Stickgas bei 14,5° u. 731 mm Druck.
IV. 0,3445 g erforderten 13,12 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4 nach Kjeldahl.

	Ber. für $C_{17}H_{35}ON$	Gef. I	II	III	IV
C	75,75	76,06	75,77	—	—
H	13,10	13,12	13,10	—	—
N	5,20	—	—	5,17	5,33

Der durch Behandeln mit Natrium und Alkohol aus dem reinen Keton erhaltene *Alkohol* stimmt in den Eigenschaften mit den früheren Angaben überein; auch die Differenz in den Analysen ist sehr klein. Siedep. 176 bis 177,5° unter 10 mm Druck; viscöses Öl, $d_4^0 = 0{,}847$, $d_4^{20} = 0{,}837$; $n_D^{20} = 1{,}45037$; Mol.-Refr. gef. 82,33, ber. für $C_{17}H_{36}O$: 82,23.

I. 0,1559 g gaben 0,4546 CO_2 und 0,1969 H_2O.
II. 0,1948 g „ 0,5677 CO_2 „ 0,2458 H_2O.
III. 0,1729 g „ 0,5028 CO_2 „ 0,2166 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{36}O$	($C_{15}H_{32}O$)	Gef. I	II	III
C	79,60	(78,84)	79,53	79,48	79,31
H	14,16	(14,14)	14,13	14,12	14,02

Endlich erstreckte sich die Nachprüfung auf die aus den Ketonen hervorgehenden Kohlenwasserstoffe. Das aus dem sekundären Alkohol durch Erwärmen mit Phosphorpentoxyd gebildete Olefin entsprach der schon gegebenen Beschreibung; es lieferte beim Behandeln in Eisessig mit Platin und Wasserstoff das entsprechende Paraffin, das

[1]) Diese Annalen **380**, 212 (1911).

Digitized by Google

ihm, abgesehen von der Beständigkeit gegen Permanganat und Brom, sehr ähnlich war.

Olefin $C_{17}H_{34}$. Siedep. 288—291° unter 719 mm Druck, 153 bis 155½° unter 10 mm Druck; $d_4^{20} = 0{,}790$.

0,1663 g gaben 0,5208 CO_2 und 0,2128 H_2O.

	Ber. für C_nH_{2n}	Gef.
C	85,62	85,41
H	14,38	14,38

0,2841 g, 0,3447 g, 0,2933 g addierten 0,1868, 0,2288, 0,1931 g Brom, d. i. 97,8, 98,6, 98,0 Proz. d. ber. Menge.

Paraffin $C_{17}H_{36}$. In Alkohol, Holzgeist, Eisessig schwer lösliches Öl vom Siedep. 161—162° unter 15 mm Druck; $d_4^{0} = 0{,}794$, $d_4^{20} = 0{,}780$; n_D^{20} 1,43763.

0,1246 g gaben 0,3891 CO_2 und 0,1693 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{36}$	Gef.
C	84,89	85,17
H	15,11	15,20

Mit diesem gesättigten Kohlenwasserstoff ist derjenige nicht identisch, den man bei der fraktionierten Destillation des rohen Ketons im Vorlaufe beobachtet.[1]) Wir erhielten wieder als Nebenprodukt der Hydrolyse des Ozonids aus 300 g Phytol 12 g *Kohlenwasserstoff* und fanden seinen Siedepunkt unter 13 mm Druck bei 131—132°, unter 718 mm bei 249—250°. Die angenommene Formel $C_{15}H_{32}$ für dieses merkwürdige Nebenprodukt hat an Wahrscheinlichkeit nicht eingebüßt.

0,1525 g gaben 0,4737 CO_2 und 0,2051 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{32}$	Gef.
C	84,81	84,72
H	15,19	15,05

Verhalten des Ketons bei der Oxydation.

Ketonpräparate von niedrigerem Kohlenstoffgehalt, deren Analyse für die Formeln mit 13 und noch weniger Kohlenstoffatomen passende Scheinwerte ergab, entstanden bei weitergehender Behandlung des Phytols mit Ozon,

[1]) Die Angabe (diese Annalen 378, 121) über seine Bildung aus dem Keton ist zu streichen.

Digitized by Google

ferner beim Ozonsieren des Ketons $C_{17}H_{34}O$ und bei seiner Oxydation mit Chromsäure. Wenn man den peroxydisch gebundenen Sauerstoff durch Erhitzen oder durch Kochen mit Wasser oder mit Reduktionsmitteln entfernt, so bleiben die Präparate zu sauerstoffreich und erst nach der mehrere Male nacheinander ausgeführten Umwandlung in die beschriebenen krystallisierten Derivate zeigt es sich, daß der Hauptbestandteil solcher Oxydationsprodukte das nämliche Keton $C_{17}H_{34}O$ geblieben ist.

Überozonisation des Phytols. In 3 Versuchen wurden je 10 g Phytol in 60 g trockenem Chloroform mit Ozon etwa $2^1/_2$ Stunden lang bis zum Sättigungszustand, den man in Proben mit Brom erkannte, behandelt und dann noch weitere 3 Stunden demselben Ozonstrom ausgesetzt. Das beim Verjagen des Chloroforms im Vakuum hinterbleibende Ozonid verkochten wir 5 Stunden lang mit 160 ccm Wasser und trennten die gebildete Säure vom indifferenten Anteil. Dieser enthielt, nachdem er im Vakuum von 0,1 mm bei 40° gewichtskonstant, also frei von Äther geworden, zufolge der Analyse 77,20 C und 12,86 H. Das Präparat diente für die folgenden Versuche:

a) 10 g desselben erhitzen wir bei 11—12 mm Druck 2 Stunden unter Rückfluß zum Kochen. Danach, als auch die Tropfen z. B. am Kühler mit der Hauptmenge wieder vereinigt waren, ergab die Verbrennung ein Ansteigen des Kohlenstoffgehalts um 1,8 Proz., nämlich 78,98 C und 13,11 H.

b) 10 g wurden unter 12 mm Druck 2 Stunden auf 40° erwärmt und dann mit Fraktionieraufsatz destilliert; die Hauptmenge (6,4 g) ging nicht konstant zwischen 167 und 179° (11,5 mm) über und enthielt nur 78,45 C und 13,08 H.

c) Das Rohketon (3,5 g) wurde mit 20prozentiger Kalilauge $2^1/_2$ Stunden gekocht und nach der Isolierung mit Äther und vollständiger Entfernung desselben analysiert: C 78,83 und H 13,13.

Digitized by Google

Die vereinigten Präparate von a, b und c (14,6 g) unterwarfen wir nun der Reinigung mit Naphthylhydrazinsulfosäure und gewannen aus dem umkrystallisierten Hydrazon mit Brenztraubensäure 10,8 g Keton zurück, das scharf zwischen 175—177° unter 11 mm überging. Der Sauerstoffgehalt dieses Präparats war noch immer zu hoch.

0.1518 g gaben 0,4431 CO_2 und 0,1805 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{34}O$	Gef.
C	80,23	79,61
H	13,48	13,31

Erst durch die weitere Reinigung mit Semicarbazid erreichte das Präparat konstante Zusammensetzung, die wieder der Formel $C_{17}H_{34}O$ entsprach. Das Semicarbazon (aus 10 g) wurde umkrystallisiert und gespalten. Die Hauptfraktion des wiedergewonnenen Ketons, von dem 8,1 g zwischen 174—175° destillierten, diente zur Analyse XVIII und zu nochmaliger Überführung in das Semicarbazon, aus welchem nach Umkrystallisation und Hydrolyse das Material für die Bestimmung XIX hervorging.

XVIII. 0,1553 g gaben 0,4571 CO_2 und 0,1869 H_2O.
XIX. 0,1943 g „ 0,5967 CO_2 „ 0,2304 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{34}O$	Gef. XVIII	Gef. XIX
C	80,23	80,27	79,97
H	13,48	13,47	13,27

In der Substanz vom Kohlenstoffgehalt 78,5 bis 79 ist also dem Keton sauerstoffreicheres Produkt beigemischt gewesen, das an der Reaktion mit Naphthylhydrazinsulfosäure teilgenommen hat und das bei wiederholter Darstellung und Krystallisation von Hydrazonen in den Mutterlaugen verschwindet.

Einwirkung von Ozon auf das Keton $C_{17}H_{34}O$. Die Lösung des Ketons in Chloräthyl wird unter guter Kühlung 5 Stunden mit einem langsamen Ozonstrom behandelt. Nach Entfernen des Lösungsmittels, zum Schluß im Hochvakuum, blieb das *Peroxyd* als ein stechend riechendes Öl zurück, das ziemlich dünnflüssig, aber etwas viskoser

Digitized by Google

war als das Keton; es ist mit den Alkoholen, mit Benzol, Eisessig und Ligroin mischbar. $D\frac{0}{4} = 0{,}899$, $d\frac{20}{4} = 0{,}885$.

I. 0,1535 g gaben 0,4251 CO_2 und 0,1739 H_2O.
II. 0,1477 g „ 0,4090 CO_2 „ 0,1678 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{34}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	75,48	75,53	75,52
H	12,68	12,68	12,71

Bei der Destillation dieses Oxyds im Vakuum von 1,2 mm ging ein beträchtlicher Teil seines addierten Sauerstoffs verloren; das Destillat enthielt nämlich 77,75 Proz. C und 13,02 H.

Nach 15stündigem Kochen des Oxyds mit Wasser, wonach das Öl aus Jodkalium kein Jod mehr frei machte, zeigte die von etwas Säure befreite Substanz den unscharfen Siedepunkt der rohen Ketonpräparate und ihren zu niedrigen Kohlenstoffgehalt, nämlich C 78,84 und H 13,26. Eine andere Probe des Peroxyds erhitzten wir bei 12 mm Druck 8 Stunden lang unter Rückfluß und destillierten sie dann unter demselben Druck. Die Zusammensetzung des ohne Substanzverlust oder Fraktionierung erhaltenen Destillates war erheblich verändert und der für das Keton berechneten genähert: C 79,57 und H 13,33.

Das Peroxyd gibt mit Titansulfatlösung intensive rotbraune Färbung. Es scheidet aus angesäuerter oder neutraler Jodkaliumlösung sofort Jod aus, aber nur einen Teil der berechneten Menge; zum Teil wird die Differenz dadurch erklärt, daß das Keton dabei jodiert wird. Bei der Reduktion mit schwefliger Säure fanden wir auch nur 60 Proz. des Peroxydsauerstoffs durch Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure. Da auch mit den verschiedensten kräftigen Reduktionsmitteln aus dem Peroxyd nicht reines Keton, sondern Produkte von etwas zu hohem Sauerstoffgehalt zurückgewonnen werden, so ist es gewiß, daß ein Teil des addierten Sauerstoffs in das Ketonmolekül gewandert ist. Die Reduktion wurde

Digitized by Google

a) durch Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure, b) mit Zinn und alkoholischer Salzsäure, c) mit konz. Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub in der Kälte vorgenommen und folgende Zusammensetzung der destillierten Reduktionsprodukte gefunden: a) C 79,19, H 13,37, b) C 78,93, H 13,16, c) 79,14, H 13,21. Die vereinigten Produkte (4,2 g) verwandelten wir in das Semicarbazon und erhielten durch verlustreiches Umkrystallisieren und Hydrolyse desselben analysenreines Keton (1,8 g zwischen 175 und 181° bei 13 mm).

0,1807 g gaben 0,5298 CO_2 und 0,2134 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{34}O$	Gef.
C	80,23	79,96
H	13,48	13,22

Auch wenn man Semicarbazid direkt auf das Peroxyd einwirken läßt, geht der addierte Sauerstoff verloren. Analyse von umkrystallisiertem Semicarbazon aus Peroxyd:

0,1643 g gaben 0,4170 CO_2 und 0,1754 H_2O.

	Ber. für $C_{18}H_{37}ON_3$	Gef.
C	69,38	69,22
H	11,98	11,95

Während das aus Peroxyd auf dem Wege über das Semicarbazon isolierte Keton stets 1 Proz. C zu wenig enthält, gelang es, vermittelst des umkrystallisierten Semicarbazons wieder zu reinem Keton zu kommen.

4 g Peroxyd wurden mit der Lösung (5 ccm) von 2,4 g Semicarbazidchlorhydrat und 1,8 g Natriumacetat und mit 10 ccm Alkohol versetzt. Dabei blieb das Oxyd in der Hauptsache ungelöst, aber schon beim Umschütteln in der Kälte verschwand die Ölschicht rasch. Nach längerem Stehen brachten wir das Semicarbazon durch Abkühlen zur Ausscheidung. Im Versuche a) wurde es ohne weiteres hydrolysiert; das destillierte Keton enthielt 78,88 C und 13,14 H; b) die Darstellung des Semicarbazons wurde in der Siedehitze vorgenommen; das daraus isolierte Keton enthielt 79,04 C und 13,25 H; c) das Semi-

Digitized by Google

carbazon wurde umkrystallisiert, hierauf lieferte es ein gutes Ketonpräparat mit 80,01 C und 13,31 H.

Die *Ketonperoxyde* sind von C. Harries[1]) beobachtet, aber nur kurz untersucht worden. Das Derivat eines beliebigen, zum Vergleich herangezogenen Ketons, des Methylnonylketons, verhielt sich in jeder Beziehung wie das von $C_{17}H_{34}O$. Die in Chloräthyllösung dargestellte, vom Lösungsmittel im Hochvakuum befreite Sauerstoffverbindung war ein farbloses, stechend riechendes Öl, das sich mit Alkohol und Äther mischte und das mit Jodkalium und mit Titansulfat sofort die Peroxydreaktionen gab.

0,1273 g gaben 0,3340 CO_2 und 0,1377 H_2O.

	Ber. für $C_{11}H_{22}O_2$	Gef.
C	70,90	71,56
H	11,91	12,10

Beim Destillieren unter 0,8 mm Druck verlor das Peroxyd einen Teil des addierten Sauerstoffs; durch stundenlanges Erhitzen unter gewöhnlichem Druck auf 200° oder beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub lieferte es Ketonpräparate, die immer 1 bis $1^1/_2$ Proz. C zu wenig enthielten. Hieraus ging aber durch Behandlung mit Semicarbazid und Umkrystallieren des Semicarbazons reines Methylnonylketon hervor.

Bei dem Keton $C_{17}H_{34}O$ gab auch die wiederholte, sogar viermalige Behandlung mit Ozon kein anderes Resultat, nur bedingte die Reinigung des aus dem Peroxyd hervorgehenden Ketonpräparates größeren Verlust.

Einwirkung von Chromsäure auf das Keton $C_{17}H_{34}O$. Bei der Oxydation in Eisessiglösung mit Chromtrioxyd und Schwefelsäure erhielten wir aus 23 g nach Abtrennung von entstandener Säure 14,2 g in weiten Grenzen destillierendes Keton, dessen Analyse (scheinbar für $C_{16}H_{32}O$ stimmend) 78,61 C und 12,95 H ergab. Die Zusammensetzung blieb sogar gleich (gef. 78,64 und 78,80 C)

[1]) Untersuchungen über das Ozon, S. 2 und 298.

Digitized by Google

bei der Umwandlung in das Derivat der Naphthylhydrazinsulfosäure und Hydrolyse desselben. Aber weitere und zwar noch zweimalige Reinigung mit Semicarbazid, wobei das Semicarbazon wieder umkrystallisiert wurde, bewies auch in diesem Falle, daß der Hauptbestandteil des Präparates das alte Keton war: gef. C 80,15, H 13,34.

Die beim Abbau des Phytols entstehenden Säuren.

Ölige Fettsäuren entstehen neben Ameisensäure zugleich mit dem Keton $C_{17}H_{34}O$ bei der Oxydation des Phytols nach verschiedenen Verfahren, ferner bei der Oxydation dieses Ketons mit Chromsäure oder mit alkalischer Bromlösung und aus dem Kohlenwasserstoff $C_{17}H_{34}$ beim Verkochen seines Ozonides.

Es ist sehr schwierig, auch nur die Zusammensetzung dieser Säuren zu ermitteln, da die Methoden zu ihrer Trennung nicht ausreichen. Die früheren Angaben, wonach Carbonsäuren von der Formel $C_{14}H_{28}O_2$, $C_{12}H_{24}O_2$ und $C_{10}H_{20}O_2$ vorliegen, sind unzutreffend oder mindestens unzureichend, aber es ist uns noch nicht möglich, endgültige an ihre Stelle zu setzen. Wahrscheinlich ist in dem Gemisch sauerer Abbauprodukte eine größere Zahl von einander ähnlichen Gliedern enthalten, von ungefähr $C_{16}H_{32}O_2$ bis etwa $C_6H_{12}O_2$.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß dem früher beschriebenen Hauptprodukt die Formel $C_{16}H_{32}O_2$ zukommt, aber die Formel $C_{15}H_{30}O_2$ kann nicht als ganz ausgeschlossen gelten; die niederen Homologen sind noch nicht als einheitlich, als bestimmte Individuen zu betrachten.

Beim Schütteln jenes Ketons mit Kaliumhypobromitlösung in der Kälte wird Bromoform und Tetrabromkohlenstoff abgespalten und auch die entstehenden Carbonsäuren werden bromiert; sie lassen sich durch Behandlung mit Magnesium und starker Essigsäure halogenfrei machen und destillieren dann in ziemlich weiten Grenzen,

Digitized by Google

zum großen Teil zwischen 203—208° unter 13 mm, bei 175—179° unter 0,5 mm Druck. Die Hauptfraktion war nicht ganz frei von ungesättigter Säure. Die Titration führte zum Aquivalentgewicht 275, während für $C_{16}H_{32}O_2$ 256 berechnet ist, und die Verbrennung ergab Werte (C 74,52, H 12,31), die für $C_{15}H_{30}O_2$ und für $C_{16}H_{32}O_2$ stimmten.

Die Oxydation des Ketons und auch das Verkochen des Ozonides von $C_{17}H_{34}$ nimmt einen Verlauf, der leider alles eher wie glatt ist. Dieses Olefinozonid wird schwierig gespalten. Es liefert ein kompliziertes Gemisch von sehr merkwürdigen Zersetzungsprodukten, solche von sauerer Natur und alkaliunlösliche, unter den letzteren verschiedene Ester höherer Fettsäuren[1]) und einen Kohlenwasserstoff. Derselbe siedet unter etwa 11 mm Druck bei 114—117°, bei gewöhnlichem Barometerstand (723 mm) bei 241—244°; er ist in Holzgeist und Eisessig schwer löslich, mit den anderen üblichen Solvenzien mischbar. Eine kleine Menge Brom wird von ihm entfärbt. Seine Zusammensetzung scheint ungefähr $C_{14}H_{30}$ zu sein.

0,1210 g gaben 0,3767 CO_2 und 0,1654 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{30}$	Gef.
C	84,75	84,91
H	15,25	15,30

Die Oxydation dieses Paraffins in Eisessiglösung mit Chromsäure und Schwefelsäure lieferte neben einem Gemisch von Carbonsäuren hauptsächlich eine unter 14 mm bei 84°, unter 726 mm bei 188—189° siedende Carbonylverbindung, wahrscheinlich ein Keton. Es wurde, obwohl

[1]) In den höher siedenden Anteilen des Gemisches war ein Ester der bei 201—204° siedenden Säure enthalten; das saure Produkt seiner Verseifung hatte die Zusammensetzung C 74,84 und H 12,50 und gemäß der Titration das Äquivalentgewicht 263. Die veröffentlichten Angaben (a. a. O. S. 147) über einen auf gleiche Weise gebildeten niedrigeren Ester sind zu revidieren.

Digitized by Google

die verfügbare Menge klein war, mittels des Semicarbazons, das beim Umkrystallisieren aus verdünntem Holzgeist feine Nadeln vom Schmelzp. 121—123° bildete, gereinigt und stellte eine leichtbewegliche Flüssigkeit von sehr angenehmem citronenähnlichem Geruch dar. Hier liegt in der Tat ein niedriges Glied der Reihe des Ketons $C_{17}H_{34}O$ vor, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $C_{13}H_{24}O$.

0,1126 g gaben 0,3226 CO_2 und 0,1351 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{24}O$	Gef.
C	78,14	78,17
H	13,43	13,13

Die beim Abbau des Olefins $C_{17}H_{34}$ gebildeten Säuren destillieren unter 11 mm von 130—193°. Eine quantitativ überwiegende Fraktion wurde unter Anwendung eines wirksamen Rektifizieraufsatzes von 189,5—193° aufgefangen und analysiert.

0,1394 g erforderten zur Neutralisation 5,4 ccm $^n/_{10}$-NaOH; Äquivalentgewicht gef. 258, ber. für $C_{16}H_{32}O_2$ 256.

I. 0,1625 g gaben 0,4436 CO_2 und 0,1818 H_2O.
II. 0,1734 g „ 0,4742 CO_2 „ 0,1855 H_2O.

	Ber. für		Gef.	
	$C_{15}H_{30}O_2$	$C_{16}H_{32}O_2$	I	II
C	74,36	74,94	74,45	74,58
H	12,49	12,59	12,52	12,62

Das aus dieser Fraktion dargestellte Silbersalz war von etwas teigartiger Konsistenz und erhärtete bei wiederholtem Verreiben mit Alkohol. Das Salz sintert bei 180° und schmilzt bei 191—193°.

I. 0,2130 g gaben 0,4091 CO_2 und 0,1630 H_2O.
II. 0,1798 g „ 0,0530 Ag.

	Ber. für	Gef.	
	$C_{16}H_{31}O_2Ag$	I	II
C	52,98	52,38	—
H	8,62	8,56	—
Ag	29,56	—	29,48

Durch weitere sorgfältige Fraktionierung wurde die

Digitized by Google

Säure von niedriger siedenden Anteilen befreit. Sie destillierte nun unter 13 mm bei 201—204° als ziemlich schwer bewegliches Öl, das nur sehr schwachen Geruch zeigte, völlig brombeständig war und sich mit den üblichen Solvenzien in jedem Verhältnis mischte. D_4^{20} = 0,901, d_4^{20} = 0,887; n_D^{20} = 1,44967.

Die Analyse sprach nun mit großer Wahrscheinlichkeit für die Formel $C_{16}H_{32}O_2$.

0,5436 g erforderten zur Neutralisation 21,2 ccm $^n/_{10}$-NaOH; Äquivalentgewicht gef. 256, ber. für $C_{16}H_{32}O_2$ 256.
0,1587 g gaben 0,4352 CO_2 und 0,1792 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{32}O_2$	Gef.
C	74,94	74,79
H	12,59	12,63

Silbersalz aus der wiederholt fraktionierten Säure.

I. 0,1945 g gaben 0,3759 CO_2 und 0,1491 H_2O.
II. 0,1610 g „ 0,0479 Ag.

	Ber. für $C_{16}H_{31}O_2Ag$	Gef. I	Gef. II
C	52,98	52,71	—
H	8,62	8,58	—
Ag	29,56	—	29,75

Amid aus der Hauptfraktion 201—204°. Das Amid war von wachsähnlicher Beschaffenheit. Aus alkoholischer Lösung schied es sich auf Zusatz von Wasser in Öltropfen aus, die sich in der Kälte langsam in Blättchen vom Schmelzp. 46,5—48,5° verwandelten.

0,3343 g erforderten nach Kjeldahl 12,31 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

	Ber. für $C_{16}H_{33}ON$	Gef.
N	5,48	5,16

Digitized by Google

Einige aliphatische Verbindungen mit zahlreichen Seitenketten;

von *Richard Willstätter* und *Daniel Hatt.*

Einleitung.

Der Abbau des Phytols führt zu Ketonen und Carbonsäuren, die, wie jenes selbst, eine verzweigte Kohlenstoffkette und wahrscheinlich zahlreiche Seitenketten enthalten. Unter den synthetisch zugänglichen Stoffen der Fettreihe fehlt es noch an höher molekularen, vielfach verzweigten Verbindungen, mit denen die Abkömmlinge des Phytols identifiziert oder hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens und ihrer physikalischen Eigenschaften verglichen werden könnten. Die vorliegende Arbeit hatte die Synthese einiger an methyltragenden Kohlenstoffatomen reichen Verbindungen zum Ziele, namentlich die Darstellung einer Isodecansäure von der Formel

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO_2H,$$

also der 2,3,4,5-Tetramethylhexansäure.

Diese Synthese führt über den entsprechenden β-Oxysäureester. Sie beruht auf der Methode von S. Reformatsky[1]), der Vereinigung von Ketonen oder Aldehyden und α-Halogenfettsäureestern mit Hilfe von Zink, oder besser auf dem analogen, Magnesium verwendenden Verfahren von N. Zelinsky und J. Gutt.[2])

In einem einfacheren Beispiel, bei der Synthese von 3,4-Dimethyl-3-oxypentansäureester aus Methyläthylketon und Jodpropionsäureester nach den Formeln:

$$CH_3-CHJ-CO_2R + CH_3-CO-CH_2-CH_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}(OH)-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CO_2R,$$

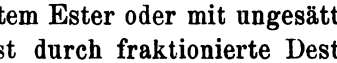
nahm die Reaktion noch sehr glatten Verlauf. Der β-Oxy-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 1210 (1887) und **28**, 2842 (1895).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2140 (1902).

Digitized by Google

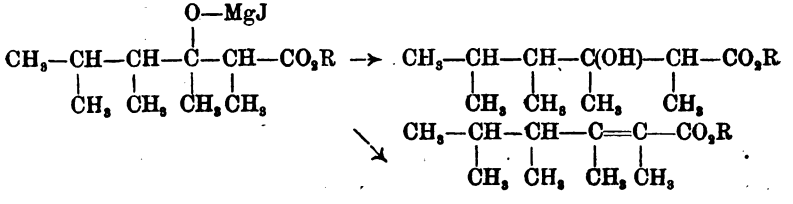
säureester entstand in reinem Zustand und er ließ sich nach bekannten Verfahren in den entsprechenden Δ^1-ungesättigten Ester überführen.

Zur Darstellung des Isodecansäurederivates sind Methylisopropylaceton und α-Jodpropionsäureester zu vereinigen. Aber schon in der Reihe mit 8 Kohlenstoffatomen, bei der Kombination von Jodpropionsäureester mit Methylisopropylketon, ist die Reaktion weniger glatt und der Weg vom β-Oxysäureester zur ungesättigten (und weiterhin zur gesättigten) Carbonsäure schwierig. Bei der Zersetzung der Magnesiumverbindung entstand der Oxysäureester je nach den Bedingungen entweder mit halogeniertem Ester oder mit ungesättigtem gemischt und wurde erst durch fraktionierte Destillation im Vakuum rein erhalten. Obwohl also der ungesättigte Ester bei der Synthese als Nebenprodukt auftrat, scheiterten an dem β-Oxysäureester:



die üblichen Methoden der Abspaltung von Wasser.

Das Methylisopropylaceton reagiert noch etwas träger mit α-Jodpropionsäureester und Magnesium. In diesem Falle traten immer nebeneinander in etwa gleichen Mengen der β-Oxysäureester und der ungesättigte Säureester auf, dessen Doppelbindung mit Wahrscheinlichkeit in α,β-Stellung anzunehmen ist:



Diese beiden Ester ließen sich durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck nicht trennen. Aber es gelang, nach der Verseifung aus dem Gemisch mit β-Oxysäure die Isodecensäure durch fraktionierte

Digitized by Google

Destillation mit Wasserdampf im Vakuum annähernd rein zu isolieren. Ihre Hydrierung mit Wasserstoff und Platin lieferte die Isodecansäure, die in ihrem Habitus wohl an die Phytolderivate erinnert, ohne aber mit einem derselben identisch zu sein.[1])

Die angeführten, an Methylgruppen reichen β-Oxysäuren verwandeln sich bei der Einwirkung von 62prozentiger und auch von verdünnterer Schwefelsäure in die γ-Lactone, die außerordentlich beständig sind. Dieses Verhalten entspricht den Erfahrungen, die S. Reformatsky[2]) und seine Schüler, E. E. Blaise und A. Luttringer,[3]). und F. Fichter, A. Kiefer und W. Bernoulli[4]) an alkylierten α,β-ungesättigten Säuren gesammelt haben. Während Δ^1-Säuren mit gerader Kette bekanntlich nach R. Fittig[5]) beim Kochen mit 62prozentiger Schwefelsäure nicht umgelagert werden, erfolgt nach Fichter unter gleichen Bedingungen bei den in α- oder in β-Stellung alkylierten Säuren die Isomerisation zu γ-Lactonen.

Diese Umwandlung in die γ-Lactone findet bei den an Methylen reichen Säuren ungemein leicht statt. Die 2,3,4-Trimethyl-2-oxypentansäure geht schon im Exsiccator langsam in Octolacton über und aus der 2,3,4,5-Tetramethylhexensäure entsteht eine beträchtliche Menge Dekalacton bei der Destillation mit Wasserdampf unter

---

[1]) Die Angaben von Willstätter, Mayer und Hüni über die saueren Oxydationsprodukte des Phytols, deren einem die Formel $C_{10}H_{20}O_2$ zugeschrieben wurde, sind in der voranstehenden Abhandlung von Willstätter, Schuppli und Mayer nachgeprüft und verbessert.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 2842 (1895); A. Pospjechoff, Zentralbl. **1897**, II, 571; B. Schischkowski und S. Reformatski, Zentralbl. **1901**, I, 1196; D. Protopopow und S. Reformatski, Zentralbl. **1901**, II, 30; W. Raichstein, Zentralbl. **1907**, II, 1324.

[3]) Compt. rend. **140**, 148 (1905); Bull. soc. chim. [3] **33**, 816 (1905).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 4710 (1909).

[5]) Diese Annalen **283**, 51 (1894).

Digitized by Google

vermindertem Druck und ebenfalls schon beim Aufbewahren im Exsiccator.

Experimenteller Teil.

2,3-Dimethyl-4-pentanon.

Die Ausbeute an Methylisopropylacetessigester ist nach P. von Romburgh[1]) schlecht, gleichviel in welcher Reihenfolge Methyl und Isopropyl in den Acetessigester eingeführt werden. Das beruht nicht auf der Trägheit des Isopropyljodids, sondern auf der von W. Dieckmann[2]) erkannten Spaltung des Dialkylacetessigesters durch Natriumalkoholat.[3]) Folgende Arbeitsweise beruht auf den Erfahrungen von Dieckmann und von R. Otte und H. von Pechmann[4]).

320 g käuflicher Methylacetessigsäuremethylester wurden mit 450 g Isopropyljodid auf dem Wasserbad erwärmt und in das Gemisch die alkoholische Lösung aus 54 g Natrium (statt ber. 56,6) so langsam eingetropft, daß die Flüssigkeit nie stark alkalisch reagierte. Die Reaktion erforderte 20 Stunden. Das dialkylierte Produkt wurde vom Methylacetessigester befreit, indem man die ätherische Lösung so oft mit ein wenig verdünnter Natronlauge auswusch, bis eine Probe keine Eisenchloridreaktion mehr gab. Die Ausbeute an destilliertem Methylisopropylacetessigester betrug 250 g (etwa 60 Proz. d. Th.). Der Siedepunkt war unscharf zwischen 79—92° (bei 10,5 mm Druck), wahrscheinlich waren Methyl- und Äthylester gemischt.

Das von van Romburgh als Nebenprodukt bei der Säurespaltung beobachtete Methylisopropylaceton ent-

---

[1]) Rec. trav. chim. 5, 234 (1886).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2670 (1900); W. Dieckmann und A. Kron, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1260 (1908).

[3]) In der Tat entstand bei der Alkylierung nach Conrad und Limpach reichlich Methylisopropylessigester (Siedep. 142—147°).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2119 (1889).

Digitized by Google

stand am glattesten beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure und Eisessig. Den Ester vermischten wir mit dem anderthalbfachen Gewicht wäßriger Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,49) und so viel Eisessig, daß die Flüssigkeit homogen war. Nach 60 Stunden gelinden Siedens war die Kohlensäureentbindung beendet. Das Keton (100 g d. i. 61 Proz. d. Th.) destillierte bei 719 mm zwischen 128 und 133,5° (nach van Romburgh 135 bis 140°) und hinterließ etwas hochsiedendes Nebenprodukt.

Das Oxim des Dimethylpentanons ist ein farbloses, dickes Öl von pfefferminzartigem Geruch; es siedet unter 10 mm Druck bei 82—82,5° und ist mit den üblichen Solvenzien mischbar.

0,1531 g gaben 15,5 ccm Stickgas bei 28° und 714 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{15}ON$	Gef.
N	10,85	10,79

2,3-Dimethyl-4-pentanol. Während das Keton mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platin nicht reagiert, wird es von Natrium und Äthylalkohol zum Carbinol reduziert, das bei 149—150,5° (719 mm) siedet. Es stellt eine dickliche Flüssigkeit dar von $d_4^{21} = 0{,}836$ und ist in Wasser äußerst schwer löslich, mit Alkohol und Petroläther mischbar.

0,1938 g gaben 0,3685 CO_2 und 0,1726 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{16}O$	Gef.
C	72,34	71,89
H	13,89	13,82

Das 2,3-Dimethyl-4-jodpentan, aus dem Alkohol mit konz. Jodwasserstoffsäure bei Wasserbadtemperatur dargestellt, siedet unter 11 mm Druck zwischen 56 und 61° und riecht campherähnlich; $d_4^{18} = 1{,}376$.

I. 0,2265 g gaben 0,2346 AgJ.
II. 0,3639 g „ 0,3774 AgJ.

	Ber. für $C_7H_{15}J$	Gef. I	Gef. II
J	56,15	55,96	56,16

Mit diesem Isoheptyljodid ließ sich Acetessigester unter den Bedingungen der oben erwähnten Propylierung

Digitized by Google

nicht alkylieren; außer viel Hepten entsteht nur Äthylacetessigsäureester.

3,4-Dimethyl-3-oxypentansäureäthylester(-4),

$$CH_3.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}(OH).\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}H.CO_2C_2H_5$$

Für die folgenden Synthesen von β-Oxysäureestern wurde der α-Jodpropionsäureester nach dem Verfahren von F. Bodroux[1]) aus der Bromverbindung mittels der ätherischen Lösung von Magnesiumjodid dargestellt und das Magnesium nach A. von Baeyer[2]) mit Jod aktiviert.

Auf Methyläthylketon, das mit dem doppelten Gewicht Äther verdünnt war, und die molekulare Menge Jodpropionsäureester ließen wir das Magnesium einwirken. Die Reaktion verlief anfangs recht heftig, ging aber erst bei zweistündigem Erwärmen unter Rückfluß zu Ende. Durch Zersetzen der Magnesiumverbindung mit verdünnter Essigsäure isolierten wir den Oxyisoheptansäureester (32,5 g aus 24 g Keton), der unter 10 mm Druck bei 78—79,5° destillierte. Die Substanz war gegen Permanganat beständig, enthielt also keinen ungesättigten Ester.

0,1749 g gaben 0,3976 CO_2 und 0,1630 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{18}O_3$	Gef.
C	62,02	62,00
H	10,42	10,35

3,4-Dimethyl-Δ^1-pentensäureäthylester,

$$CH_3.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}.CO_2C_2H_5$$

Bei dem Oxyisoheptansäureester verläuft, anders als bei den folgenden Homologen, die Abspaltung von Wasser

[1]) Compt. rend. **140**, 1597 (1905); F. Bodroux und F. Taboury, Compt. rend. **144**, 1216 (1907).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2759 (1905).

Digitized by Google

überwiegend in normaler Weise, z. B. beim Erhitzen mit Oxalsäure nach N. Zelinsky und J. Zelikow.[1])

25 g Dimethyloxypentansäureester erhitzten wir mit 150 g krystallisierter Oxalsäure $1^1/_2$ Stunden lang im Bade auf 100—105°. Die Flüssigkeit schwärzte sich und entwickelte Kohlensäure in nicht unbeträchtlicher Menge. Der wieder isolierte, Permanganat stark reduzierende Ester ging bei der Fraktionierung unter 8 mm Druck zum großen Teil bei 53—57° über. Die Hauptfraktion, der Dimethylpentensäureester, hatte bei wiederholter Destillation den scharfen Siedep. 64—66° unter 13,5 mm und bildete eine leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit von $d_4^0 = 0{,}927$.

0,2500 g gaben 0,6324 CO_2 und 0,2301 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{16}O_2$	Gef.
C	69,17	68,99
H	10,33	10,30

2,3,4-Trimethyl-3-oxypentansäureäthylester(-4),

$$CH_3 . CH . C(OH) . CH . CO_2C_2H_5$$
$$\quad\quad\quad

90 und 93,5° (11,5 mm) als leicht bewegliche Flüssigkeit von $d\frac{17,5}{4} = 0,977$ überging, war reiner Oxysäureester.

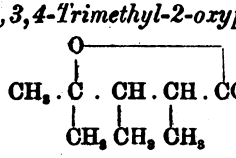
0,1191 g gaben 0,2785 CO_2 und 0,1122 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O_3$	Gef.
C	63,78	63,78
H	10,71	10,54

Wenn man die Magnesiumverbindung mit Wasser oder feuchtem Kohlendioxyd zersetzte, war der Ester zwar frei von ungesättigter Verbindung, aber in diesem Falle wies auch die Hauptfraktion einen beträchtlichen Jodgehalt auf. Durch Aufarbeitung mit 30prozentiger Schwefelsäure ließ sich die Beimischung von halogenhaltiger Substanz vermeiden, aber der Gehalt an ungesättigtem Ester war vermehrt. Wir befreiten nach einmaligem Destillieren die Hauptfraktion von ungesättigten Beimischungen durch Einwirkung von Permanganat auf die Eisessiglösung bis zum Stehenbleiben der Farbe und erhielten bei erneutem Fraktionieren den Oxyisoheptansäureester rein.

Der β-Oxysäureester lieferte auf keine Weise den Ester der ungesättigten Säure, z. B. blieb er beim Erhitzen mit Oxalsäure oder mit Phosphorpentoxyd unverändert oder wurde bei hoher Temperatur stark zersetzt; gegen Phthalsäureanhydrid zeigte er große Beständigkeit.

Lacton der 2,3,4-Trimethyl-2-oxypentansäure(-4),



Die β-Oxysäure, aus ihrem Ester mit Bariumhydroxyd dargestellt, destillierte unter 9,5 mm Druck bei 136—140° als dickliche Flüssigkeit, die in Wasser schwer löslich war. Schon bei der Destillation war etwas Wasser abgespalten worden, das Präparat war nicht mehr ganz permanganatbeständig. Bei längerem Aufbewahren im

Digitized by Google

Exsiccator wurde die β-Oxysäure nicht gewichtskonstant, sie begann sich in das charakteristisch riechende γ-Lacton zu verwandeln. Beim Kochen mit Wasser erfolgte keine erhebliche Lactonbildung; dagegen entstand das Lacton reichlich bei dreistündigem Erwärmen mit Schwefelsäure (1 Vol.:1 Vol. Wasser) auf dem Wasserbade. Es destilliert bei 90,5—93° (unter 10 mm Druck) als dickliches, stark mentholartig riechendes Öl, das leicht erstarrt und beim Umkrystallisieren aus Äther schöne Nadeln und lanzettförmige Blätter vom Schmelzp. 47,5° bildet.

0,1433 g gaben 0,3546 CO_2 und 0,1267 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{14}O_2$	Gef.
C	67,55	67,49
H	9,93	9,89

Das Lacton ist in Wasser nur spurenweise löslich, ein wenig mehr in der Hitze, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform u. a., auch leicht in Petroläther. Beim Behandeln mit Barytwasser lieferte es das Bariumsalz der γ-Oxysäure, das in Wasser sehr leicht löslich war und beim Eintrocknen einen gummiartigen Rückstand bildete. (0,1104 g, exsiccatortrocken, gaben 0,0605 g $BaSO_4$ entsprechend 31,4 Proz. Ba statt ber. 31,3).

Das Lacton, ein Tetramethylbutanolid, läßt sich nicht zur Trimethylpentansäure reduzieren mit den Methoden, die bei weniger substituierten γ-Lactonen zum Ziel führen. Beim Behandeln mit Zinkstaub und konz. Jodwasserstoffsäure in der Kälte oder beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor blieb es unverändert, im Einschlußrohre bei höherer Temperatur erlitt es tiefer greifende Umwandlungen, die noch nicht genügend untersucht sind. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor entstand nämlich bei 190° ein Alphyljodid (Siedep. 164 bis 167,5°), das den Jodgehalt von Octyljodid aufwies, und eine sehr beständige hochmolekulare Carbonsäure (Siedepunkt 272—279° unter 10 mm). Hingegen beobachteten wir bei eintägigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (1,96) auf 160—210° Kohlensäureabspaltung und Bil-

Digitized by Google

dung eines petroleumartig riechenden Kohlenwasserstoffs vom Siedep. 84—89°, der gesättigt ist und die Zusammensetzung eines Cycloparaffins zu haben scheint.[1])

Reaktion von Methylisopropylaceton mit α-Jodpropionsäureester.

Die 2,3,4,5-Tetramethyl-4-oxyhexansäure(-5) und ihr Ester wurden als Zwischenprodukte verwendet, ohne in reiner Form vorzuliegen. Die bei der Synthese nach Zelinsky entstehende Magnesiumverbindung gab selbst bei der vorsichtigen Zersetzung mit verdünnter Essigsäure zugleich mit dem Ester der Oxysäure sehr viel von demjenigen der ungesättigten Säure. Obwohl die Siedepunkte der beiden Verbindungen um etwa 30° differieren, ließen sie sich durch wiederholte, gründliche fraktionierte Destillation nur unvollständig trennen.

82 g 2,3-Dimethyl-4-pentanon wurde mit nur etwas mehr als dem gleichen Gewicht von wasserfreiem Äther verdünnt und mit 162 g α-Jodpropionsäureester und 16,6 g Magnesium behandelt. Die Reaktion des aktivierten Magnesiums verlief heftig; nach dem Auflösen desselben wurde die Flüssigkeit noch 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Durch Zersetzen der Magnesiumverbindung mit 4prozentiger Essigsäure isoliert und mit einem großen Glasperlenaufsatz im Vakuum destilliert, war das Produkt in allen Fraktionen halogenfrei, aber ungesättigt. Der größte Teil der Ausbeute (81 g) destillierte unter 13 mm Druck zwischen 90 und 132°. Nach den Analysen:

von Fraktion	93—98°	C 70,87	H 11,10
„ „	117—120°	C 68,21	H 10,76

besteht der niedriger siedende Anteil zu über $^2/_3$ aus Isodecensäureester, der höher siedende zu etwa $^2/_3$ aus Oxyisodecansäureester.

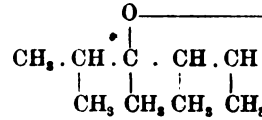
[1]) Die Bedingungen für seine Bildung sind nicht leicht zu treffen; bei Wiederholungen des Versuches war dem Kohlenwasserstoff Alphyljodid beigemischt.

Digitized by Google

Ber. für $C_{12}H_{22}O_2$		Ber. für $C_{12}H_{24}O_3$	
C	72,65	C	66,60
H	11,19	H	11,19

Auf das Gemisch, und zwar auf die Fraktion vom Siedep. 93—98°, wandten wir die Methode an, mittels deren O. Wallach[1]) den Cyclohexanolessigester in Cyclohexylessigsäure umwandelte, nämlich die Behandlung mit konz. Eisessig-Bromwasserstoffsäure und danach mit Zinkstaub. So entstand aber nicht bromierter Ester und daraus die gesättigte Säure, sondern als Hauptprodukt das Isopropyltrimethylbutanolid oder

Lacton der 2,3,4,5-Tetramethyl-3-oxyhexansäure(-5),



Das Gemisch (21,5 g) aus etwa 70 Proz. Isodecensäureester und 30 Proz. β-Oxyisodecansäureester wurde mit 150 g bei — 8° mit Bromwasserstoff gesättigtem Eisessig versetzt und 48 Stunden stehen gelassen. Dann trugen wir in die Flüssigkeit bei — 5° unter stetigem Rühren während 18 Stunden Zinkstaub ein. Um die Reaktion zu vervollständigen, ließen wir noch 24 Stunden in der Kälte stehen und erwärmten schließlich 1 Stunde auf dem Wasserbade. Durch Verdünnen, Abstumpfen der Säure und Ausäthern wurde eine halogenfreie, neutral reagierende Flüssigkeit isoliert, von der 10 g zwischen 117—120° bei 12 mm Druck destillierten.

I. 0,1615 g gaben 0,4169 CO_2 und 0,1539 H_2O.
II. 0,1910 g „ 0,4911 CO_2 „ 0,1806 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	70,53	70,40	70,13
H	10,66	10,59	10,51

Das Lacton ist ein ziemlich dickes Öl von mentholartigem Geruch; $d_4^{20} = 0{,}988$. Es ist in Wasser nur spurenweise löslich, in den organischen Solvenzien sehr leicht

[1]) Diese Annalen 353, 284, 295 (1907).

Digitized by Google

löslich. Gegen Permanganat ist es zunächst beständig, wird aber allmählich oxydiert.

2,3,4,5-Tetramethyl-Δ^1-hexensäure(-5),

$$CH_3 . CH . CH . C : C . CO_2H$$
$$\quad\;|\quad\;|\quad\;|\quad\;|$$
$$\quad CH_3\;\; CH_3\;\; CH_3\;\; CH_3$$

Die ungesättigte Säure läßt sich von der Oxysäure, mit der sie beim Verseifen des beschriebenen Produktes der Synthese gemischt erhalten wird, durch fraktionierte Destillation mit Wasserdampf unter vermindertem Druck einigermaßen trennen. Die Tetramethylhexensäure verflüchtigt sich allerdings schwierig mit Wasserdampf und verwandelt sich dabei teilweise in das isomere γ-Lacton; die β-Oxysäure ist aber noch erheblich schwerer flüchtig Von 20 g des Säurerohproduktes, das in Soda klar löslich war, und zwar von den niedriger siedenden Anteilen, destillierten unter 15—20 mm Druck mit 15 Liter Wasser 13,5 g ölige Flüssigkeit, wovon 4,5 g gegen Soda indifferent waren.

Die Isodecensäure wurde für die Analyse im Vakuum bei 60° getrocknet. Während die Titration mit $^n/_{10}$-Natronlauge für das berechnete Äquivalentgewicht (170) stimmt, deutet die Elementaranalyse noch auf eine Beimischung von Oxysäure hin. Man darf aber die ungesättigte Säure wegen ihres leichten Übergangs in Lacton nicht im Vakuum destillieren.

I. 0,0985 g gaben 0,2527 CO_2 und 0,0926 H_2O.
II. 0,2598 g „ 0,6647 CO_2 „ 0,2447 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{18}O_2$	Gef. I	II
C	70,53	69,97	69,78
H	10,59	10,44	10,46

0,1164 g erforderten zur Neutralisation 6,84 ccm $^n/_{10}$-NaOH; ber. 6,84 ccm.

Die Säure lactonisiert sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, z. B. entstanden aus 8,3 g in 4 Wochen 0,7 g Isodecalacton.

Die Tetramethylhexensäure ist in Wasser unlöslich; sie addiert Brom und entfärbt Permanganat augenblicklich.

Digitized by Google

2,3,4,5-Tetramethylhexansäure(-5),

$$CH_3 . CH . CH . CH . CH . CO_2H$$
$$\quad\quad |\quad\quad |\quad\quad |\quad\quad |$$
$$\quad\quad CH_3\quad CH_3\quad CH_3\quad CH_3$$

Die ungesättigte Säure ließ sich in ätherischer Lösung durch Platin und Wasserstoff hydrieren. Um das Reduktionsprodukt von den letzten Spuren der β-Oxyisodecansäure zu befreien, erhitzten wir es mit 15prozentiger Schwefelsäure 1 Stunde lang am Rückflußkühler. Dann wurde die Säure mit Soda aufgenommen und durch Waschen mit Äther etwas entstandenes Lacton abgetrennt. Nach dieser Reinigung destillierte[1]) die Tetramethylhexansäure unter 11 mm Druck scharf bei 136—136,5° als ziemlich schwer bewegliches, farbloses, auch beim Abkühlen nicht krystallisierendes Öl von schwachem terpenähnlichem Geruch; $d_4^{20,5} = 0{,}935$.

0,1968 g gaben 0,5020 CO_2 und 0,2061 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O_2$	Gef.
C	69,71	69,57
H	11,71	11,72

0,2325 g erforderten zur Neutralisation 13,6 ccm $^n/_{10}$-NaOH; ber. 13,5.

Die Tetramethylhexansäure ist in Wasser unlöslich und mit den üblichen organischen Solvenzien mischbar. Gegen Permanganat ist sie in Soda- und in Eisessiglösung auch längere Zeit ganz beständig, von Brom wird sie aber langsam angegriffen.

Silbersalz. Das sehr leicht lösliche Natriumsalz gibt mit Silbernitrat einen flockigen Niederschlag, der in Wasser und Alkohol unlöslich ist und mit Benzol, namentlich in der Wärme, eine kolloide Lösung gibt; aus dieser wird das Silbersalz durch Alkohol ausgeflockt. Es ist lichtempfindlich; im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, schrumpft es und schwärzt sich ohne zu schmelzen.

0,2239 g gaben 0,0872 Ag.

	Ber. für $C_{10}H_{19}O_2Ag$	Gef.
Ag	38,67	38,94

[1]) Der Siedepunkt ist beträchtlich tiefer als die Hauptmenge der durch Oxydation des Phytols entstehenden Carbonsäuren siedet; vgl. die voranstehende Arbeit von Willstätter, Schuppli und Mayer.

Digitized by Google

Über Methionsäure und deren Verwendung zu Synthesen;

von *G. Schroeter.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Kgl. Tierärztlichen Hochschule Berlin.]

(Eingelaufen am 26. Oktober 1918.)

Die Bildung der Methionsäure oder Methandisulfosäure, früher eine chemische Seltenheit, jetzt leicht in großen Mengen zugänglich, aus den Produkten der Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure habe ich zuerst im Jahre 1897 beobachtet und veröffentlicht.[1]) Einige Zeit später hat Muthmann[2]) ebenfalls aus Acetylen Methionsäure erhalten. In einer Publikation in diesen Annalen[3]) zeigte ich dann, daß die Methionsäure durch sekundäre Reaktionen erst gebildet wird, und zwar hauptsächlich durch Spaltung von Acetaldehyddisulfosäure $CHO.CH(SO_3H)_2$, welche in reichlicher Ausbeute erhalten wird, wenn bei Aufarbeitung der mit Acetylen gesättigten rauchenden Schwefelsäure die Wirkung freien Alkalis auf die entstandenen Produkte vermieden wird. Denn Alkali spaltet die Acetaldehyddisulfosäure leicht in Ameisensäure und Methionsäure.

Inzwischen hatte auch Berthelot[4]), der die Einwirkungsprodukte von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure im Jahre 1869 zuerst untersuchte, sich auf Grund meiner Arbeiten von neuem mit diesem Gegenstand beschäftigt und die Bildung der Acetaldehyddisulfosäure zwar bestätigt, aber doch seine, diesseits in Zweifel ge-

[1]) v. Richter. Lehrbuch der organ. Chemie. Aufl. 1897, S. 216; Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2189 (1898).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 1880 (1898).

[3]) Diese Annalen **303**, 114 (1898).

[4]) Compt. rend. **127**, 908 (1898).

Digitized by Google

zogene frühere Angabe, derzufolge bei der Alkalischmelze der entstehenden Sulfurierungsprodukte sich *Phenol* bilden sollte, aufrecht erhalten. Die Generatoren des Phenols, das er auch bei neueren Versuchen wieder erhielt, sieht er in anderen, neben den von mir beobachteten (Methionsäure und Acetaldehyddisulfosäure) entstehenden Produkten.

Aus den in dieser Abhandlung ausführlicher als in der früheren kurzen Notiz beschriebenen Versuchen war zu entnehmen, daß Berthelot eine weniger Anhydrid enthaltende Schwefelsäure verwendete, als bei den meisten meiner Versuche in Anwendung kam, daß er Acetylen mehrere Tage lang durch die Säure leitete und schließlich, daß er die Alkalischmelze ein und desselben Sulfurierungsproduktes behufs Phenolgewinnung mehrfach wiederholte. Bei Befolgung dieser Arbeitsweise konnte auch ich wenigstens qualitativ nachweisbare *Spuren von Phenol* erhalten, aber auch bei genauester Einhaltung der Berthelotschen Versuchsbedingungen *„erhebliche Mengen“* von Phenol *nicht* finden.

Diese praktisch zwar völlig bedeutungslose, aber doch theoretisch bemerkenswerte Bildung von Phenol schien mir in folgender Weise erklärbar zu sein: Bei dem sehr langen Durchleiten von Acetylen durch die rauchende Säure findet eine Synthese statt, derart, daß die zunächst gebildete Acetaldehyddisulfosäure sich mit einem Molekül Acetylen zu *Vinylacetaldehyddisulfosäure* verbindet:

1. $CH{\equiv}CH + O(SO_3H)_2 = O{=}CH{-}CH(SO_3H)_2$
Acetaldehyddisulfosäure.

2. $O{=}CH{-}CH{<}\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix} + CH{\equiv}CH = \begin{matrix}O{=}CH\\CH_2{=}CH\end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix}$
Vinylacetaldehyddisulfosäure.

Bei der Alkalispaltung in wäßriger Lösung wird die letztere Säure, in analoger Weise wie Acetaldehyddisulfosäure, in Ameisensäure und *Vinylmethionsäure* zerlegt werden:

Digitized by Google

3. $\begin{matrix}O{=}CH\\CH_2{=}CH\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}SO_3K\\SO_3K\end{matrix} + KOH = HCOOK + CH_2{=}CH{-}CH\!<\!\begin{matrix}SO_3K\\SO_3K\end{matrix}$

Vinylmethionsäure;

diese letztere Säure nun könnte durch Alkalischmelze zunächst eine Kondensation zu *Benzolsulfosäure* und weiterhin in bekannter Weise Umwandlung in Phenol erleiden im Sinne folgenden Schemas, das am übersichtlichsten wird, wenn man annimmt, daß ein Teil der Vinylmethionsäure unter Verschiebungen der Olefinbindung in *Äthylidenmethionsäure* umgelagert wird:

4. $(SO_3H)_2CH{-}CH{=}CH\,H + H_2CH{-}CH{=}C\!<\!\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix} \rightarrow 3SO_3H_2 + \begin{matrix}CH-CH{=}CH\\\|\quad\quad|\\CH-CH{=}C-SO_3H\end{matrix}$

Vinyl- + Äthylidenmethionsäure — Benzolsulfosäure

Diese Erklärungsweise hat dadurch an Wahrscheinlichkeit gewonnen, daß ich in Gemeinschaft mit G. Koch unter den Produkten der wäßrigen Alkalispaltung des Substanzgemisches, welches nach den Vorschriften Berthelots (a. a. O.) aus Produkten der Dauerwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure erhalten war, eine Substanz in Form ihres krystallinischen Kaliumsalzes erhielt, deren Analysen auf Vinylmethionsäure oder Äthylidenmethionsäure stimmten. Die Ausbeute an diesem Produkt ist, wie zu erwarten war, gering und der Weg der Aufarbeitung lang.

Mittlerweile hatte ich aber die Methode zur Darstellung von Methionsäure aus Acetylen so weit vereinfacht, daß im Laboratorium leicht große Mengen dieser Säure erhältlich waren, und veranlaßte daher mehrere meiner Schüler zum eingehenden Studium der *Umsetzungen der Methionsäure* in der Erwartung, hierbei eine *Aufbaumethode* zu finden, die sich den mit *Malonsäure* bewirkten Synthesen an die Seite stellen ließe. Die zum Beweise des oben dargelegten Umsatzschemas nötige Vinyl- oder Äthylidenmethionsäure hoffte ich dann auch synthetisch aufbauen zu können.

Meine Vermutungen wegen der Verwendbarkeit von

Digitized by Google

Methionsäure für Synthesen haben sich auch großenteils bewahrheitet, und ich verfolge dieses Thema mit Unterbrechungen seit einer Reihe von Jahren. Es ist auch heute noch nicht abgeschlossen, doch halte ich eine Zusammenfassung des bisher angesammelten, umfangreichen Materials für angebracht, zumal die kurzen Publikationen und Vorträge (a. a. O.[1]) über einzelne der Resultate das Interesse mehrerer Fachgenossen für diesen Gegenstand wachgerufen haben.

Alkylester, Chlorid, Arylester, Amide und Anilide der Methionsäure.

Die schon früher versuchte[2]) Darstellung von Alkylestern der Methionsäure durch Umsetzung des Silbersalzes dieser Säure mit Jodalkylen gelang, wie schon früher[3]) berichtet wurde, bei sorgfältiger Wiederholung dieser Versuche glatt; wir gewannen so den *Methionsäuredimethylester* $CH_2(SO_2OCH_3)_2$ als schön krystallisierende und auch im Vakuum destillierbare Substanz. Auch der *Methionsäurediäthylester* wurde krystallisiert erhalten. Diese Ester werden schon durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur leicht verseift, indem sich zunächst wohl Estersäure und dann erst Methionsäure bildet.

Bei weiterem Studium dieser Esterbildung und Zersetzung fanden wir, daß die Methionsäure sich besonders gut zur Herstellung von Äthern eignet, indem die Alkylester der Methionsäure, noch leichter wie die Ester aromatischer Sulfosäuren, beim Erhitzen mit Alkoholen Methionsäure und Äther bilden, worauf sich die Methionsäure von neuem verestert usw. Es entwickelte sich hieraus insbesondere eine technisch nicht unwichtige Methode zur Darstellung der Äther *höher* molekularer

[1]) Vgl. Chem.-Ztg. 1908, S. 932.
[2]) Diese Annalen 100, 141 (1856); 303, 118 (1898).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3391 (1905).

Digitized by Google

Alkohole, z. B. des *Diamyläthers* aus Gärungsamylalkohol, welcher hochsiedende Äther früher eine kostspielige Substanz war.[1])

Eine bemerkenswerte Beobachtung machten wir ferner bei dem Versuch, den Benzylester der Methionsäure aus Benzylchlorid mit Silbermethionat in Benzollösung herzustellen: die beim Erwärmen sehr lebhaft einsetzende Reaktion verläuft unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und führt ziemlich glatt zu *Diphenylmethan*. Das Silbermethionat wirkt also als Katalysator, ähnlich dem Zinkstaub usw., auf das Gemisch von Benzylchlorid und Benzol, aus denen sich durch Abspaltung von HCl das Diphenylmethan bildet. Wir stellten auch fest, daß Silbersulfat auf eine Lösung von Benzylchlorid und Benzol in demselben Sinne, also unter Bildung von Diphenylmethan und HCl, einwirkt.

Die Darstellung des Chlorides der Methionsäure ist früher ebenfalls vergeblich durch Umsetzung der methionsauren Salze mit Phosphorchloriden versucht worden.[2]) Wir fanden aber, daß durch Vermischen der *freien* Methionsäure mit Phosphorpentachlorid ganz glatt *Methionsäurechlorid* $CH_2S_2O_4Cl_2$ entsteht, und dieses Chlorid hat sich als sehr fruchtbar für die weitere Entwicklung der Methionsäurechemie erwiesen. Das Chlorid, über welches auch schon früher berichtet wurde (a. a. O.), bildet ein unter vermindertem Druck unzersetzt siedendes Öl, es tritt aber in zwei Modifikationen von verschiedenem Schmelzpunkt auf: frisch destilliertes Chlorid schmilzt bei $+8°$; unter Bedingungen, welche noch nicht sicher ermittelt wurden, geht es in eine bei 36 bis 37° schmelzende, aus Tetrachlorkohlenstoff bequem umkrystallisierbare, lange glänzende Nadeln oder Prismen bildende Form über. Durch Einimpfen eines Krystalls dieser Form in die niedriger schmelzende wird diese

[1]) Vgl. Kohler, Amer. chem. Journ. 19, 728 (1897).

[2]) Vgl. Schroeter und Sondag, Ber. d. d. chem. Ges. 41, 1921 (1908); sowie Fresenius, Inaug.-Dissert. Bonn 1910.

Digitized by Google

augenblicklich unter Wärmeentwicklung in die höher schmelzende Form umgewandelt. Andrerseits geht die höher schmelzende Form bei kurzem Erhitzen über den Schmelzpunkt, daher natürlich auch bei der Vakuumdestillation in die niedriger schmelzende Form zurück. Auch in Tetrachlorkohlenstofflösung vollzieht sich diese Umwandlung beim Kochen. Jedoch kann man eine verdünnte Tetrachlorkohlenstofflösung der höher schmelzenden Chloridform im zugeschmolzenen Rohr längere Zeit auf 70—75° erhitzen, ohne daß eine Umwandlung vor sich geht, vielmehr kommen beim Abkühlen wieder die Nadeln der bei 36—37° schmelzenden Form heraus, auch wenn man dafür Sorge trägt, daß keine Spur von Krystallfragmenten im Rohr ungelöst blieb.

Ob diesen beiden Modifikationen des Methionsäurechlorides verschiedene Strukturformeln, ähnlich wie solche für die isomeren Phthalsäurechloride[1]), Bernsteinsäurechloride usw. angenommen werden, entsprechen, nämlich:

ist noch nicht entschieden. Für eine solche Annahme sprechen manche anomale Umsetzungen des Methionsäurechlorides, die sich mit Formel II besser erklären lassen, als mit Formel I (s. u.).

Das Methionsäurechlorid regeneriert mit Wasser schon bei niedriger Temperatur quantitativ die Methionsäure[2]), mit Alkoholen geht gleichfalls z. T. unter äußerst heftiger Reaktion die Rückbildung von Methionsäure vor sich, bei gemilderter Einwirkung bilden sich Methionsäureester, die aber leicht unter Bildung von Äthern oder, besonders bei sekundären cyclischen Alkoholen, von Olefinen und Methionsäure zerfallen.

---

[1]) Vgl. Ott, diese Annalen 392, 245 (1912).

[2]) Vgl. dagegen den Zerfall des Äthylendisulfochlorids in Vinylsulfosäure und SO_2; Kohler, Amer. chem. Journ. 28, 680 (1898).

Digitized by Google

Mit Phenolen reagiert das Methionsäurechlorid bei gewöhnlicher Temperatur langsam, energischer oberhalb 100°, indem sich neben ein wenig SO_2 (Nebenreaktion) hauptsächlich HCl entwickelt und *Methionsäurediarylester* $CH_2(SO_2OAr)_2$ gebildet werden. Die Methionsäurediarylester sind im Gegensatz zu den Dialkylestern, die, wie gesagt, ungemein leicht verseifbar sind, sehr beständige Körper, welche erst durch Erhitzen mit starken Laugen zu Methionsäure und Phenolen verseift werden. Infolge Acidität der CH_2-Gruppe zwischen den beiden SO_2OAr-Gruppen werden sie aber von starkem Ammoniak und verdünnten Laugen gelöst, und es krystallisieren aus den letzteren beständige Salze der Formel $NaCH(SO_2OAr)_2$ usw., von denen sich das Na-Salz des Methionsäurephenylesters (letzterer wird wegen seines phenolähnlichen Charakters kurz „*Methionol*" genannt) durch relative Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnet; übrigens werden alle diese Salze durch überschüssige Lauge leicht aus ihren Lösungen ausgesalzen. Durch längeres Einleiten von Kohlensäure in die wäßrigen Lösungen werden die Salze zerlegt, wie die Phenolalkalisalze, die sie jedoch ein wenig an Acidität übertreffen.

Nicht nur in der Art ihrer Salzbildung, sondern auch darin sind die Methionole den Phenolen ähnlich, daß sie stark antiseptisch und baktericid wirken, wie an ihrem Verhalten gegen Kulturen von *Bakterium coli* nachgewiesen wurde. Dieser Parallelismus geht so weit, daß ebenso wie die Kresole das Phenol, auch die *Kresomethionole* $CH_2(SO_2OC_6H_4CH_3)_2$ das Methionol $CH_2(SO_2OC_6H_5)_2$ an Desinfektionskraft übertreffen, und wie das Metakresol stärker wirkt als das Ortho- und Parakresol, so wirkt auch das Metakresomethionol stärker als die entsprechende Ortho- und Paraverbindung.

Durch Ammoniakgas wird Methionsäurechlorid in Äther-, Benzol- oder Chloroformlösung auch bei sehr niedriger Temperatur augenblicklich als weißer, hygroskopischer Niederschlag gefällt. Diese Reaktion ist aber

Digitized by Google

keine einfache Amidbildung, sondern der weiße, zerfließliche Niederschlag ist ein Gemisch, das vielleicht einem Zerfall des Methionsäurechlorides in *Sulfurylchlorid* und *Methylensulfon*:

$$CH_2(SO_2Cl)_2 \text{ oder } CH_2\langle\begin{matrix}SOCl_2\\SO_2\end{matrix}\rangle O \rightarrow CH_2{:}SO_2 + SO_2Cl_2,$$

und der Umsetzung dieser Spaltungsprodukte mit NH_3-Gas seine Bildung verdankt. Mannigfache Versuche haben noch keine befriedigende Klärung dieser Reaktion erbringen können (s. experimentellen Teil). Ich schließe den oben angenommenen Verlauf unter anderem daraus, daß ein ähnlicher Zerfall zuweilen auch bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Methionsäurechlorid in Benzollösung anzunehmen sein dürfte. Es wurde nämlich bei einem Versuch dieser Art Entwicklung von SO_2, HCl und Bildung einer äußerst scharf riechenden flüchtigen Substanz beobachtet und in der Benzollösung Chlorbenzol gefunden:

$$CH_2S_2O_4Cl_2 + C_6H_6 \rightarrow CH_2{:}SO_2 + C_6H_5Cl + SO_2 + HCl;$$

da Methionsäurechlorid für sich keineswegs leicht Chlor abspaltet, dagegen Sulfurylchlorid bekanntlich leicht in SO_2 und Cl_2 zerfällt und daher chlorierend wirkt, ist auch hier der oben angenommene Zerfall in Sulfurylchlorid und Methylensulfon wahrscheinlich, von denen das letztere vermutlich größtenteils verharzt.

Das *Methionsäureamid*, $CH_2\langle\begin{matrix}SO_2{-}NH_2\\SO_2{-}NH_2\end{matrix}$, befindet sich jedenfalls nicht unter den Einwirkungsprodukten von Ammoniak auf Methionsäurechlorid; denn dieses Amid wird durch Erhitzen von Methionol (Methionsäurediphenylester) mit Ammoniak in Benzollösung als eine wohlkrystallisierte, in Alkohol und Wasser schwerlösliche Substanz von großer Beständigkeit gegen Verseifungsmittel erhalten. Ebenso erhält man aus Methionol mit Äthylamin das *Äthylamid der Methionsäure* $CH_2(SO_2NHC_2H_5)_2$, welches aus Methionsäurechlorid und Äthylamin gleichfalls nicht darstellbar ist. Bei milder

Digitized by Google

Einwirkung von Ammoniak auf Methionol wird *Methionamidsäurephenylester* $CH_3<\begin{matrix}SO_2NH_2\\SO_2OC_6H_5\end{matrix}$ gebildet, welcher durch Verseifung mit Barytmilch das Ba-Salz der *Methionamidsäure* liefert. Auch Methionsäurediamid liefert ein Ba-Salz. Diese Bariumsalze sind dem methionsauren Barium im Aussehen sehr ähnlich und auch in Wasser schwer löslich, werden jedoch im Unterschied zum Bariummethionat, welches auch in Salzsäure sehr schwer löslich ist, schon von verdünnten Säuren gelöst; die Strukturanalogie dieser Salze geben die folgenden Formeln wieder:

$CH_2<\begin{matrix}SO_2.O\\SO_2.O\end{matrix}>Ba$	$CH_2<\begin{matrix}SO_2.NH\\SO_2.O\end{matrix}>Ba$	$CH_2<\begin{matrix}SO_2.NH\\SO_2.NH\end{matrix}>Ba$
Bariummethionat	methionamidsaures Barium	Methionsäurediamidbarium.

Methionamidsäurephenylester bildet sich neben anderen Produkten auch beim Schmelzen von Methionol mit Harnstoff statt des dabei erwarteten Methionsäureureids $CH_2<\begin{matrix}SO_2—NH\\SO_2—NH\end{matrix}>CO$.

Die Bildung von Methionsäureamiden aus Methionsäurearylestern durch Erhitzen mit Ammoniak oder Aminen ist auch um deswillen bemerkenswert, weil Autenrieth und Bernheim[1]) angegeben haben, daß Sulfosäureester im Gegensatz zu Carbonsäureestern sich mit Ammoniak nicht zu Amiden umsetzen, sondern Alkylamine und Ammoniumsulfonate bilden. Für die Arylester der Sulfosäure hat dieser Satz nach meinen oben mitgeteilten Beobachtungen keine allgemeine Gültigkeit; das war angesichts der festen Bindung des Sauerstoffs in den einfachen Phenolen vorauszusehen, die verwickelter zusammengesetzten Phenole mit lockerer Sauerstoffbindung werden sich vielleicht auch als Sulfosäureester anders verhalten als das Phenol selbst und seine nächsten

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3800 (1904); vgl. auch Ullmann und Wenner, diese Annalen 327, 120 (1903).

Digitized by Google

Homologen. Übrigens gibt das Dimethylmethionol $CH_3>C<\begin{matrix}SO_2OC_6H_5\\SO_2OC_6H_5\end{matrix}$, dessen Synthese weiter unten mitgeteilt wird, beim Erhitzen mit Ammoniak in Benzollösung unter Druck nicht das entsprechende Amid, sondern wird dabei kaum angegriffen; ähnliche Reaktionshinderungen sind ja auch in der Malonsäurereihe beobachtet worden.[1])

Im Gegensatz zum Ammoniak und den einfachen Aminen der Fettreihe reagieren Aniline mit Methionsäurechlorid durchaus glatt und eindeutig unter Bildung der *Methionsäureanilide.* Das Methionsäuredianilid $CH_2(SO_2NHC_6H_5)_2$ und andere Anilide dieser Reihe mit freier NH-Gruppe sind ziemlich starke Säuren, was angesichts der oben erwähnten sauren Natur schon des einfachen Methionsäurediamids und des ähnlichen Verhaltens der aromatischen Sulfosäureanilide zu erwarten war; jedoch tritt bei den primären Methionsäureaniliden der Säurecharakter besonders stark hervor, so daß sie auch Carbonate zersetzen. Dagegen sind die sekundären Methionsäureanilide, wie *Methionsäurediäthylanilid,* $CH_2[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$ (wegen der später zu erörternden vielfachen Verwendung für Synthesen kurz *„Methionid"* genannt), in wäßrigen Alkalien vollkommen unlöslich, bilden also in Wasser durchaus keine Salze; das ist angesichts der oben geschilderten sauren Eigenschaften der Methionsäurediarylester, z. B. des Methionols $CH_2<\begin{matrix}SO_2OC_6H_5\\SO_2OC_6H_5\end{matrix}$ sehr überraschend, denn beiden Verbindungen ist die Gruppe $CH_2<\begin{matrix}SO_2-\\SO_2-\end{matrix}$, welche die saure Natur der Methionole bedingt, gemeinsam. Offenbar ist die Zusammensetzung der mit der $CH_2<\begin{matrix}SO_2-\\SO_2-\end{matrix}$-Gruppe verbundenen Radikale für die *säuernden* Einflüsse der

[1]) Vgl. Fischer und Dilthey, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 844 (1902); H. Meyer, Monatsh. f. Chem. **27**, 44 (1906).

Digitized by Google

SO_2-Gruppen auf das benachbarte Methylen von erheblicher Bedeutung: Bindung der SO_2-Gruppen an Stickstoff scheint allgemein diese acidifizierenden Einflüsse herabzusetzen, nicht etwa durchweg aufzuheben, vielmehr wird weiter unten gezeigt, daß Methionsäurediäthylanilid (Methionid) in Benzollösung Natrium und Kalium unter Wasserstoffentwickelung auflöst, indem Metallverbindungen wie $NaCH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$ entstehen; aber diese Metallverbindungen werden durch Wasser und auch schon durch Alkohol völlig zerlegt. Auch wenn man an die mit SO_2-Gruppen verbundenen N-Atome Acylgruppen, wie CH_3CO—, C_6H_5CO— fügt, erhöht sich nicht etwa der acidifizierende Einfluß der Sulfongruppen auf das Methylen, im Gegenteil wird z. B. das *Methionsäurediacetylphenetidid* $CH_2<^{SO_2N(COCH_3)C_6H_4OC_2H_5}_{SO_2N(COCH_3)C_6H_4OC_2H_5}$ in Benzollösung selbst von Natrium- oder Kaliummetall fast gar nicht angegriffen.

Die *Alkyl*ester der Methionsäure, wie $CH_2(SO_2OCH_3)_2$, wurden zwar von Natrium und Kalium in indifferenten Lösungsmitteln unter H-Entwicklung angegriffen, aber viel träger und unvollständiger als die Dialkylanilide der Methionsäure, so daß auch nicht etwa allgemein der Satz gilt: „durch Bindung an O-Atome wird die Acidifizierung der SO_2-Gruppe erhöht", sondern es sind nur die Arylester der Methionsäure, bei denen auch in wäßriger Lösung die Acidität stark zutage tritt.

Man sieht daraus, daß die Kenntnis der sog. „acidifizierenden Gruppen" auf breitere Grundlage als bisher gestellt werden muß, ehe darüber Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden können.[1])

Ähnlich den Anilinen reagieren auch die Aminocarbonsäureester mit Methionsäurechlorid normal, *Methionylglycinester* $CH_2(SO_2.NHCH_2CO_2C_2H_5)_2$ und *Methionylphenylglycinester* $CH_2[SO_2N(C_6H_5)CH_2CO_2C_2H_5]_2$ konnten

[1]) Vgl. Vorländer, Henrich, Kötz u. a. in „Theorien der organischen Chemie" von F. Henrich, Braunschweig 1918, S. 97ff.

Digitized by Google

aus Amino- und Anilinoessigestern und Methionsäurechlorid glatt hergestellt werden.

Tertiäre Amine, wie Triäthylamin, Dimethylanilin, Pyridin, Chinolin fällen Methionsäurechlorid aus indifferenten Lösungsmitteln als ölige oder krystallinische Niederschläge aus, welche beim Behandeln mit Wasser oder Mineralsäuren Methionsaure bilden und als quartäre Ammoniumverbindungen der Formel $CH_2(SO_3.NR_3.Cl)_2$ zu betrachten sein dürften.

Synthesen mittelst der Methionsäureester und Methionsäureanilide.

Synthesen, durch Einführung von Kohlenwasserstoffresten und Carbonsäureresten in die CH_2-Gruppe der Methionsäure, sind sowohl mittelst der Methionsäureester als auch mittelst der Methionsäureamidderivate gelungen jedoch ist, wie oben erörtert, die Substituierbarkeit der CH_2-Gruppe durch Metalle und damit auch der Verlauf der Synthesen abhängig von der Natur der mit den SO_2-Gruppen verbundenen Reste.

Methionsäuredimethylester und Methionsäurediäthylester reagieren zwar in Äther- oder Benzollösung mit den Alkalimetallen unter Wasserstoffentwicklung, aber die Reaktion wird noch, ehe die atomere Menge der Metalle aufgezehrt ist, träge, so daß die Synthesen auf diesem Wege einen langwierigen und unglatten Verlauf nehmen; immerhin gelang es, aus reinem Methionsäuredimethylester mit Kalium und Jodmethyl und mit Jodäthyl *Methylmethionsäure* (Äthylidendisulfosäure) und *Äthylmethionsäure* (Propylidendisulfosäure) herzustellen.

Methionsäurediphenylester (*Methionol*) und die Methionsäurekresylester (*Kresomethionole*) bilden, wie oben schon gesagt wurde, in wäßriger Lösung beständige Salze mit Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak; auch Silbersalze sind leicht herstellbar. Aber in wäßriger oder alkoholischer Lösung oder Suspension sind diese z. T. wohlkrystallisierten Salze zu Synthesen wenig

Digitized by Google

geeignet. Offenbar sind doch hydrolytische Vorgänge hinderlich. In alkalischer Lösung konnte aus Methionol weder durch Schütteln mit Dimethylsulfat noch mit Benzoylchlorid ein Methylierungs- oder Benzoylierungsprodukt in erheblicher Menge gewonnen werden. Dagegen gelang die Herstellung von Alkylmethionsäuren und von Dialkylmethionsäuren, sowie auch von Benzoylmethionsäure in Form ihrer Arylester, z. B. $CH_3CH(SO_2OC_6H_5)_2$, $(CH_3)_2C(SO_2OC_6H_5)_2$, $C_6H_5COCH(SO_2OC_6H_5)_2$, glatt durch Herstellung der Na-Salze der Methionole in *Benzol*lösung mit Natrium und Einwirkung von Jodmethyl, Dimethylsulfat und Benzoylchlorid auf diese Lösungen oder Suspensionen der Methionolsalze.

Zahlreiche und mannigfaltige Synthesen konnten ferner mittelst der Amidderivate der Methionsäure bewirkt werden. Das Methionsäureamid selber, die Monoalkylamide und Monarylamide der Methionsäure sind an sich für Kohlenstoffsynthesen noch ungeeignet, weil die in diesem Körper enthaltenen NH-Gruppen durch die Methionylgruppe sauren Charakter erlangen und Salze wie $CH_2(SO_2NHNa)_2$, $CH_2(SO_2NNaC_2H_5)_2$, $CH_2(SO_2NNaC_6H_5)_2$ bilden, deren Metallatome bei den Synthesen zunächst durch die einzuführenden Kohlenstoffradikale ersetzt werden und zu Stickstoffsubstitutionsprodukten führen. Die sauren Wasserstoffatome der NH-Gruppen müssen also erst durch geeignete Gruppen substituiert werden. Die Einführung von Acylgruppen in die NH-Gruppen gelingt besonders bei den Aniliden leicht, aber die Acylanilide der Methionsäure sind, wie bereits erörtert wurde, unerwarteterweise von Metallen nur sehr schwer angreifbar, also für Synthesen leider ungeeignet. Dagegen verläuft die Metallsubstitution und die Synthese sehr glatt bei den Methionsäurealkylaniliden, besonders das aus Methionsäurechlorid und Äthylanilin unmittelbar leicht erhältliche Methionsäurediäthylanilid $CH_2<\begin{matrix}SO_2N(C_2H_5)C_6H_5\\SO_2N(C_2H_5)C_6H_5\end{matrix}$, kurz *Methionid* genannt, ist für

Digitized by Google

zahlreiche Synthesen das Ausgangsprodukt geworden; aber auch andere Alkylanilide waren gleich gut verwendbar.

Diese Substanzen lösen nämlich in Benzollösung beim Erwärmen schnell äquivalente Mengen Natrium- oder Kaliumdraht auf; man erhält so Lösungen der Verbindungen $NaCH(SO_2NR_2)_2$ und $KCH(SO_2NR_2)_2$. Auch in Äther kann man z. B. eine Lösung von $NaCH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$ herstellen. Diese Lösungen reagieren mit Halogenalkylen, Carbonsäurehaloiden und z. T. auch Carbonsäureestern mehr oder weniger schnell und glatt, und man erhält neben Halogennatrium oder -kalium bzw. Natriumalkoholat die Alkyl- oder Acylmethionsäuren in Form ihrer Äthylanilide.

So allgemein wie die Malonsäuresynthesen sind aber auch diese Reaktionen nicht anwendbar: eine Methylgruppe, eine Äthyl-, Alkyl-, Benzyl-, Nitrobenzylgruppe wird mittelst der entsprechenden Jodide, Bromide oder Chloride sehr leicht oder doch ziemlich leicht eingeführt, höhere Alkylhaloide reagieren im allgemeinen schon träger.

Eine *zweite Methyl*gruppe läßt sich neben eine schon vorhandene Methylgruppe oder auch eine andere Alkylgruppe auf demselben Wege in den Methionsäurerest einführen, man erhält *Dimethyl-*, *Methyläthyl-*, *Methylallyl-*, *Methylbenzylmethionid.* Aber neben einer schon eingeführten Äthyl- oder Allylgruppe findet eine zweite ebensolche oder andere höhere Alkylgruppe keinen Platz mehr, die betreffenden Natriumalkylmethionide reagieren mit diesen höheren Alkylhaloiden träge, und wenn das Metall herausgenommen ist, findet es sich durch Wasserstoff ersetzt.

Versuchen, mittelst der Halogenacetone, Halogenacetale und Halogenessigester die Reste $-CH_2COCH_3$, $-CH_2CH(OR)_2$, $-CH_2CO_2R$ in die Methionsäure einzuführen, war der Erfolg versagt.

Dagegen reagieren Chlor, Brom und Jod glatt

Digitized by Google

mit den Benzollösungen des Natriummethionids, man erhält *Chlormethionid*, *Brommethionid* und *Jodmethionid*, $ClCH(SO_2N<^{C_2H_5}_{C_6H_5})_2$ u.s.w., Substanzen, welche wiederum in Benzollösung mit Natrium unter Wasserstoffentwicklung Na-Verbindungen geben, und aus diesen Lösungen erhält man durch abermalige Behandlung mit Chlor *Dichlormethionid* $Cl_2C[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$; dagegen gelang es nicht, ein zweites Brom- oder Jodatom einzuführen, ebensowenig wie zwei höhere Alkylgruppen (s. o.). Man könnte auch hier an sog. „sterische Hinderung" denken, allein in das Methion*ol* lassen sich zwei Bromatome leicht einführen: wenn man die alkalisch-wäßrige Lösung des letzteren mit Bromwasser versetzt, so fällt *Dibrommethionol* $Br_2C(SO_2OC_6H_5)_2$, welches schöne Krystalle vom Schmelzp. 58–59° bildet, annähernd quantitativ aus. Wenn also „räumliche Hinderung" bei den Methion*id*en vorliegt, so muß sie durch den ganzen Molekülbau bedingt sein. — Zu doppelten Umsetzungen mit Natrium- oder Kaliumverbindungen sind die Halogenmethionide nicht befähigt, die Halogenatome werden leicht durch Wasserstoff ersetzt; Versuche, Jodmethionid mit Na-Malonester oder Na-Acetessigester umzusetzen, und andere ähnliche Versuche führten stets entweder zu Methionid oder es trat Zersetzung des Methionsäuremoleküls ein (s. u.).

Glatt verläuft, wie schon erwähnt, die Einführung von Acylresten in das Methionid. Der Rest der Ameisensäure kann durch Einwirkung von Ameisensäureestern auf die Benzollösung des Natriummethionids gewonnen werden, der Gleichung

$$2\,NaCH(SO_2NR_2)_2 + HCOOC_2H_5 = HC(ONa)C{=}C(SO_2NR_2)_2 + CH_2(SO_2NR_2)_2 + C_2H_5ONa$$

entsprechend; man braucht also 2 Mol. Na-Methionid auf 1 Mol. Ameisensäureester, weil das zunächst unter Natriumalkoholatabspaltung entstehende Formylmethionid infolge seiner stärker sauren Eigenschaften dem noch

Digitized by Google

unveränderten Na-Methionid das Metall entzieht. Die homologen Carbonsäurereste: der Acetyl-, Propionyl- Benzoylrest, der Carboxäthyl-, Oxalyl-, o-Nitro- und o-Acetoxybenzoylrest sowie der Toluolsulfonmethylanthranoylrest wurden sämtlich mittelst der Säurechloride nach dem Schema des Acetylrestes:

$$CH_3COCl + 2\,NaCH(SO_2NR_2)_2 = CH_3C(ONa){=}C(SO_2NR_2)_2 + CH_2(SO_2NR_2)_2 + NaCl$$

in die CH_2-Gruppe eingeführt. Diese *Acylmethionide* sind in der „Aci"- oder „Enol"-form $RC(OH) = C(SO_2NR_2)_2$ Säuren, welche sich mit Phenolphthalein und Natronlauge einbasisch titrieren; charakteristisch ist, daß in wäßrigen Lösungen der dabei entstehenden Salze schon beim Zufügen eines geringen Überschusses an Alkalien durch Aussalzungsprozeße Fällungen eintreten, eine Erscheinung, die freilich auch bei anderen sauren Substanzen, welche ihre Acidität dem Einfluß von Sulfongruppen verdanken, häufig zu beobachten ist — auch die Methionole (s. o.) verhalten sich ähnlich. Mineralsäuren fällen aus den Salzlösungen der Acylmethionide diese in krystallinischer, oder doch bald krystallin werdender Form, wahrscheinlich der Formel $CH_3CO.CH(SO_2NR_2)_2$ usw. entsprechend, aus.

Aldehyde mit Natriummethionid zu verketten, gelang nicht; vielleicht entstehen lockere Additionsprodukte, z. B. mit Benzaldehyd $C_6H_5CH\!<\!\begin{matrix}ONa\\CH(SO_2NR_2)_2\end{matrix}$, aber diese werden durch Wasser oder verdünnte Säuren alsbald wieder in die Komponenten zerlegt.[1]) Diese Auffassung des Zerfalls solcher Produkte wurde durch folgendes Versuchsergebnis wahrscheinlich gemacht: Benzoylmethionid $C_6H_5CO.CH(SO_2NR_2)_2$ ist gegen Alkalien, wie weiter unten dargetan wird, auch bei langem Kochen durchaus beständig; trägt man aber Natrium in die siedende al-

[1]) Vgl. das ähnliche Verhalten der Verbindungen von Aldehyden mit Dinitromethan, Duden und Ponndorf, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2031 (1905).

Digitized by Google

koholische Lösung des Benzoylmethionids ein, so wird wahrscheinlich die Keto- bzw. Enolgruppe reduziert, indem intermediär Oxybenzylmethionid $C_6H_5CH(OH).CH(SO_2NR_2)_2$ entsteht, das beim Aufarbeiten alsbald in Benzaldehyd und Methionid zerfällt.

Spaltungen der Methionsäure und ihrer synthetischen Abkömmlinge.

Während die Malonsäure bekanntlich schon beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit wäßrigen Mineralsäuren glatt in CO_2 und Essigsäure gespalten wird, ist die strukturanaloge Methionsäure gegen Mineralsäuren sehr beständig; man kann sie z. B. lange Zeit mit rauchender Salpetersäure kochen, ohne daß Veränderung der Säure eintritt. Auch bei höherer Temperatur im Druckrohr wird sie von Mineralsäuren nicht oder wenig angegriffen; man kann daher die Schwefelbestimmungen bei den Derivaten der Methionsäure meistens nicht nach der Cariusschen Methode ausführen, sondern muß sich der Schmelze mit Natriumsuperoxyd und Soda bedienen. Auch die synthetischen Monoalkylmethionsäuren, welche man aus ihren nach den oben beschriebenen Methoden entstehenden Alkylaniliden oder Arylestern durch saure bzw. alkalische Verseifung im Druckrohr erhält, sind gegen hydrolytische Spaltung höchst widerstandsfähig. Methylmethionsäure wurde in wäßriger Lösung längere Zeit auf Temperaturen von 280 bis 330° erhitzt, ohne daß der Titer der Säure verändert wurde.

Wenn Methionsäure in möglichst reinem und möglichst *wasserfreiem* Zustande im Hochvakuum erhitzt wird, so destilliert sie größtenteils unzersetzt unter nur geringer Entwicklung von SO_3-Dämpfen. Die Methionchloridsäure, $CH_2<\begin{matrix}SO_2Cl\\SO_3H\end{matrix}$, welche zuweilen bei unzureichender Zugabe von Phosphorchlorid bei der Methionsäurechloriddarstellung als Nebenprodukt auftritt, gibt

Digitized by Google

bei der Vakuumdestillation des Rohchlorids Anlaß zur Bildung von SO_3-Dämpfen gegen Ende der Destillation und man findet dann im Destillat Methylsulfochlorid. — Ziemlich glatt tritt die Spaltung der Methionsäure nach der Gleichung:

$$CH_2\!<\!\begin{matrix}SO_3H\\SO_3H\end{matrix} + H_2O = CH_3SO_3H + SO_4H_2$$

in Schwefelsäure und Methylsulfosäure ein, wenn man Methionsäure, welche noch 10—20 Proz. Wasser enthält, im Vakuum auf etwa 200° erhitzt. — Auch Methylmethionsäure $CH_3CH(SO_3H)_2$ spaltet bei ähnlicher Behandlung Schwefelsäure ab, Äthylsulfosäure konnte hier freilich nicht nachgewiesen werden, indem diese unter den Spaltungsbedingungen sich weiter zersetzt.

In diesen Spaltungen liegen also gewisse Analogien mit den Spaltungen in der Malonsäurereihe vor.

Weniger beständig, in bezug auf Abspaltbarkeit von SO_2-Gruppen, als die freie Methionsäure und deren Ester und Anilide ist das Methionsäurechlorid. Zwar ist letzteres keineswegs dem Äthylendisulfochlorid an die Seite zu stellen, welches nach Autenrieth[1]) mit Anilin schon in der Kälte SO_2 abgespaltet und Vinylsulfonsäureanilid nach der Gleichung

$$ClSO_2.CH_2.CH_2.SO_2Cl + 3NH_2C_6H_5 = SO_2 + 2C_6H_5NH_2.HCl + CH_2:CH.SO_2NHC_6H_5$$

liefert, vielmehr reagiert das Methionsäurechlorid mit Anilin ebenso normal unter Bildung des beständigen Methionsäureanilids $CH_2(SO_2NHC_6H_5)_2$ wie nach Autenrieth (a. a. O.) Trimethylensulfochlorid glatt Trimethylendisulfonsäureanilid $CH_2(CH_2.SO_2.NHC_6H_5)_2$ gibt; aber mit Ammoniak und den einfachen Fettaminen setzt sich Methionsäurechlorid verwickelt um, indem z. T. SO_2-Gruppen in irgendeiner Form von Kohlenstoff abgetrennt werden (s. w. o.); auch bei der Einwirkung der Phenole auf Methionsäurechlorid ist als, allerdings quan-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3467 (1902) und **36**, 3626 (1904). Vgl. auch Kohler, Amer. chem. Journ. **20**, 680 (1898).

Digitized by Google

titativ zurücktretende, Nebenreaktion neben der normalen Bildung der Diarylester (Methionole s. o.) SO_2-Abspaltung zu bemerken. Das aus der Methylmethionsäure oder Äthylidendisulfosäure hergestellte Methylmethionsäurechlorid (s. Beschreibung der Versuche) $CH_3CH(SO_2Cl)_2$ verhält sich in allen diesen Punkten dem Methionsäurechlorid ähnlich. Die Alkylidendisulfochloride scheinen also eine Zwischenstallung zwischen den 1,2- und 1,3-Alkylendisulfochloriden in betreff der Spaltbarkeit zu haben, jedoch bedarf ein solcher Vergleich noch besserer experimenteller Fundierung, wie auch das nunmehr zu erörternde Gebiet der Spaltung von Dialkyl- und Acylmethionsäurederivaten zeigt.

Während die Arylester der Methionsäure und Alkylmethionsäuren durch energische Alkalibehandlung, die entsprechenden Anilide durch Erhitzen mit starker Salzsäure im Druckrohr glatt zu Methionsäure und Alkylmethionsäuren verseift werden, sind die *Arylester* und *Anilide* der *Dialkylmethionsäuren* gegen saure Verseifung widerstandsfähig, durch Verseifung mit alkoholischen Alkalien im Druckrohr aber wird glatt außer den Phenolen bzw. Anilinen eine SO_2-Gruppe als Natriumsulfit abgespalten und man erhält α-Oxymonosulfosäuren nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2C\!<\!\begin{matrix}SO_2OC_6H_5\\SO_2OC_6H_5\end{matrix} + 5\,NaOH$$

Dimethylmethionol

$$= (CH_3)_2C\!<\!\begin{matrix}OH\\SO_3Na\end{matrix} + SO_3Na_2 + 2\,C_6H_5ONa\,,$$

α-Oxyisopropylsufosäure

$$(CH_3)_2C\!<\!\begin{matrix}SO_2N(C_2H_5)C_6H_5\\SO_2N(C_2H_5)C_6H_5\end{matrix} + 3\,NaOH$$

$$= (CH_3)_2C\!<\!\begin{matrix}OH\\SO_3Na\end{matrix} + SO_3Na_2 + 2\,C_6H_5N(C_2H_5)H\,.$$

Das α-oxyisopropylsulfosaure Natrium, welches man nach diesen Gleichungen in wohlkrystallisierter Form erhält — es läßt sich durch seine Löslichkeit in Alkohol vom Natriumsulfit leicht trennen — kann schon seiner

Digitized by Google

Bildungsweise wegen nicht identisch sein mit Acetonnatriumbisulfit, dem man früher die Formel $(CH_3)_2C<^{OH}_{SO_3.ONa}$ zuschrieb, denn Acetonnatriumbisufit ist bekanntlich leicht in Aceton und schweflige Säure spaltbar, während das α-oxyisopropylsulfosaure Natrium weder in alkalischer noch in saurer Lösung schweflige Säure abspaltet; mit PCl_5 gibt es ein Sulfosäurechlorid, das vorläufig noch nicht näher untersucht wurde, aber wahrscheinlich Isopropenylsulfochlorid ist.

Hier ist also ein neuer Fall für die Verschiedenheit der Aldehyd- und Ketonbisulfite von den wahren α-oxyalkylsulfosauren Salzen aufgefunden worden; das erste für diese Isomerie bekannt gewordene Beispiel ist Formaldehydnatriumbisulfit und oxymethylsulfosaures Natrium.[1]) Bekanntlich erklärt man die Isomerien so, daß die Aldehyd- und Ketonbisulfite Sauerstoffester der schwefligen Säure sind, während in den α-oxyalkylsulfosauren Salzen die Alkylgruppe an Schwefel gebunden ist, entsprechend den Formeln

$$R_2C<^{OH}_{O.SO_2Na} \quad \text{und} \quad R_2C<^{OH}_{SO_2.ONa},$$

indem angenommen wird, daß Schwefel an Kohlenstoffgruppen stets fest, an Sauerstoff aber locker gebunden ist. Ganz allgemein ist diese Regel aber nicht gültig, wie z. B. die oben (S. 178) erwähnte leicht erfolgende Abspaltung von SO_2 aus Äthan-1,2-disulfochlorid, ferner die Stuffersche Regel über die Verseifbarkeit der Disulfone[2]), die überaus leicht erfolgende Abspaltung der Sulfogruppe aus 1,2-Naphthochinon-4-sulfosäure[3]) u. a. m. dartun. Es ist daher für die Strukturauffassung der Aldehyd- und Ketonbisulfite nicht unwichtig, daß mittelst der oben be-

[1]) Reinking, Dehnel und Labhardt, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1069 (1905).

[2]) Baumann, Ber. d d. chem. Ges. 24, 1124 (1893).

[3]) Sachs und Craveri, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3685 (1905).

Digitized by Google

schriebenen Methode der Spaltung der Dialkylmethionsäuren die Zahl der α-Oxyalkylsulfosäuren sich noch um etliche Homologe vermehren lassen wird, die dann mit den isomeren Ketonbisulfiten zu vergleichen sind.

Wiederum ein anderes Bild zeigen die *Acylmethionole* und *Acylmethionide* gegenüber Spaltungsreagenzien. Gegen kochende starke Alkalien erweisen sich Benzoylmethionol und ebenso Formyl-, Acetyl-, Benzoyl- und Nitrobenzoylmethionid überraschend beständig. Diese Tatsache ist auffallend; denn das Formylmethionid $CHO.CH(SO_2NR_2)_2$ z. B. ist als Derivat der Acetaldehyddisulfosäure $CHO.CH(SO_3H)_2$ zu betrachten, die das erste Produkt der Einwirkung von Acetylen auf Pyroschwefelsäure und, wie eingangs dargetan, der Generator der Methionsäure ist, indem sie, dem Chloral analog, sehr leicht durch Alkalien in Ameisensäure und Methionsäure zerlegt wird. Weiterhin hat Délépine[1]) gefunden, daß ähnliche Abspaltung der Acylgruppen auch bei den homologen Acylmethionsäuren wie $CH_3C(SO_3H)_2.CHO$ und $SO_3H.CH_2.CO.CH(SO_3H)_2$, welche er aus Propionaldehyd und aus Aceton mit rauchender Schwefelsäure erhielt, eintritt.

Weitere Versuche mit Acylmethioniden haben ergeben, daß deren Alkalispaltbarkeit durch die *Struktur der Acylreste* sehr beeinflußt wird: solche Acylmethionide nämlich, welche im Molekül noch *andere* Angriffspunkte für Alkali enthalten, als nur die Enolgruppe $RC(OH)=C(SO_2—)_2$, werden *leicht* gespalten, die Spaltung *bleibt aber aus*, wenn für weitere Bindung von Alkali *kein* Angriffspunkt vorhanden ist, wie in Formyl-, Acetyl-, Benzoylmethionid und Benzoylmethionol; diese bilden nach Aufnahme *eines* Alkaliatoms in die „Enol"-form neutrale, alkaligesättigte Moleküle und verändern sich *nicht* weiter. Führt man aber z. B. in das alkalibeständige Benzoylmethionid noch eine durch Alkali angreifbare Gruppe ein, indem man aus Na-Methionid und o-Acetoxybenzoylchlorid das *o-Acet-*

[1]) Compt. rend. 133, 876 (1901).

Digitized by Google

oxybenzoylmethionid $CH_3CO.O[2]C_6H_4CO.CH(SO_2NR_2)_2$ herstellt, so wird dieses letztere durch Alkali leicht in Essigsäure, Salicylsäure und Methionid gespalten. Ebenso werden *Carboxäthylmethionid* $C_2H_5OCO.CH(SO_2NR_2)_2$ und *Äthoxalylmethionid* $C_2H_5OCO.CO.CH(SO_2NR_2)_2$ durch Alkali leicht in Kohlensäure bzw. Oxalsäure und Methionid zerlegt, indem in diesen Fällen die Carboxalkylgruppen die Verankerungspunkte für weiter andringendes Alkali bieten. Und während, wie gesagt, Formyl- und Acetylmethionid durch Alkali nicht gespalten werden, ist die freie Formylmethionsäure (Acetaldehyddisulfosäure) $CHO.CH(SO_3H)_2$ und die Acetontrisulfosäure $(SO_3H)CH_2CO.CH(SO_3H)_2$, welche in den Sulfosäuregruppen und Enolgruppen Alkali aufnehmen können, leicht spaltbar.

Wenn diese Auffassung zutreffend ist, sollte sie auch bei β-Ketoncarbonsäurederivaten Anwendung finden, nämlich es wäre bei diesen Substanzen höhere Alkalibeständigkeit zu erwarten, wenn die Carboxylgruppe in durch Alkali schwer angreifbare Form gebracht wird, etwa als Alkylanilid, das ist den Literaturangaben zufolge auch der Fall, indem Acetessigsäurealkylanilide recht alkalibeständig sind.

Während durch Alkalien demnach die Acylmethionide, soweit sie überhaupt angegriffen werden, in Carbonsäuren und Methionid gespalten werden, wird beim Erhitzen mit *Mineralsäuren ein Sulfosäurerest als Schwefelsäure* abgespalten und es bilden sich β-Ketonmonosulfosäuren (Acylmethanmonosulfosäuren). Z. B. entsteht aus Benzoylmethionid: Äthylanilin, Schwefelsäure und *Phenacylmonosulfosäure* nach der Gleichung:

$$C_6H_5CO.CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2 + 2H_2O =$$
$$= C_6H_5COCH_2SO_3H + SO_4H_2 + 2C_6H_5NH(C_2H_5);$$

aus o-Nitrobenzoylmethionid und o-Acetoxybenzoylmethionid werden die entsprechenden substituierten Phenacylsulfosäuren erhalten. Eine Ausnahme bildet das Carboxäthylmethionid, das durch Säuren ebenso wie durch

Digitized by Google

Alkalien leicht in Kohlensäure und Methionid gespalten wird; auch die freie Acetaldehyddisulfosäure (Formylmethionsäure) wird durch konz. Salzsäure z. T. auch in Ameisensäure und Methionsäure zerlegt, während ein anderer Teil normal unter Schwefelsäureabspaltung zerfällt.

In ähnlicher Weise wie die „Säurespaltung" der Acylmethionide verläuft auch die Spaltung von Chlormethionid $ClCH(SO_2NR_2)_2$ durch Essigsäure; dieses liefert beim Erhitzen mit Eisessig und Kaliumacetat im Druckrohr neben Äthylacetanilid, Kaliumbisulfat und Chlormethylsulfonsäureäthylanilid $ClCH_2SO_2N(C_2H_5)C_6H_5$.

Experimenteller Teil.

Mitbearbeitet[1]) von *G. Koch*, *G. Herzberg*[2]), *Th. Mariam*[3]), *W. Sondag*[4]), *C. Fresenius*[5]), *W. Rothmann*[6]), *A. Gluschke*, *R. v. Butlar-Brandenfels*, *W. Dorn*, *Dießelhorst*, *E. Kindermann*, *Emmy Schroeter*, *O. Carlé*[7]).

Ia. Darstellung der Methionsäure.

Die Darstellung der Methionsäure wird auch jetzt noch im wesentlichen nach den Gesichtspunkten ausgeführt, die ich in meiner ersten Annalenabhandlung (a. a. O.) über diesen Gegenstand dargelegt habe; in etlichen Punkten haben sich aber praktische Abänderungen behufs Durchführung der Reaktion in größerem

---

[1]) Der Anteil, den die einzelnen Mitarbeiter genommen haben, ist sehr verschieden; er ist z. T. aus den Dissertationsarbeiten zu ersehen; ein Auseinanderhalten der einzelnen Teile nach der Mitarbeiterschaft war in dieser zusammenfassenden Publikation nicht möglich.

[2]) Inaug.-Diss. Bonn 1906.

[3]) Inaug.-Diss. Bonn 1908.

[4]) Inaug.-Diss. Bonn 1907.

[5]) Inaug.-Diss. Bonn 1912.

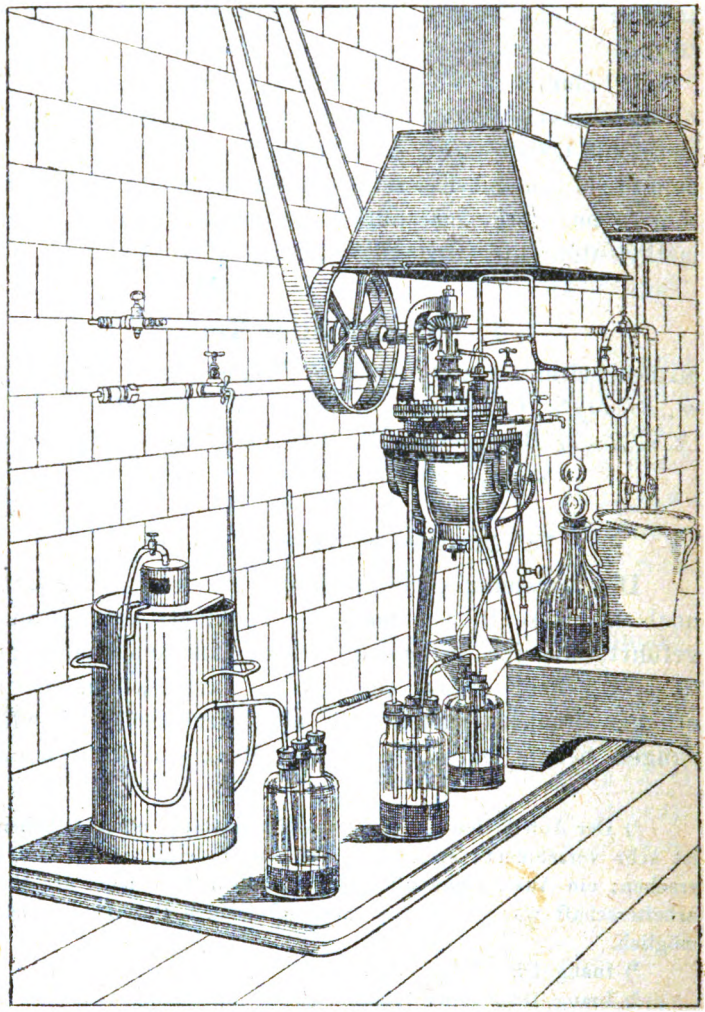
[6]) Inaug.-Diss. Bonn 1912.

[7]) Inaug.-Diss. Berlin 1916, Tierärztl. Hochschule.

Digitized by Google

Maßstabe, Verbesserung der Ausbeute und Aufarbeitung ergeben.

Die Apparatur, welche im hiesigen Institut jetzt für Herstellung größerer Mengen Bariummethionat verwendet



wird, wird durch die vorstehende Reproduktion einer Photographie wiedergegeben: 65—70 prozentiges Oleum wird in einen etwa 7 Liter fassenden, eisenemaillierten,

Digitized by Google

doppelwandigen, also für Außenkühlung eingerichteten Rührkessel mit Gabelrührwerk, Zahnradantrieb und dreifacher Tubulatur im Deckel, eingefüllt. Der Kessel befindet sich unter einer vertikal verschiebbaren Dunsthaube mit starker Ventilation, so daß das Ein- und Umfüllen des stark rauchenden Oleums ohne Belästigung des Arbeiters geschehen kann. Zur Acetylenentwicklung wird ein sogenannter *Beagid*-Apparat verwendet, in welchem Calciumcarbid, das mit Imprägnierungs- und Verdünnungsmitteln vermischt, zu gleichförmigen Zylindern gepreßt ist und mit Wasser nur mäßig stark reagiert, nach dem Prinzip der Kippschen Apparate das Acetylen entwickelt, oder wir bedienen uns der Stahlbomben mit komprimiertem, in Aceton gelöstem und in porösen Massen aufgesogenem Acetylen. Letztere sind in der Handhabung natürlich noch bequemer, aber auch teurer. Nach Passieren der üblichen Reinigungsapparate wird das Acetylen noch durch mehrere Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure und durch zwei Einleitungsrohre zwischen den Gabeln des Rührwerks, das etwa 100 Touren in der Minute macht, in das bewegte Oleum eingeleitet, zur Kühlung dient langsam im Außenmantel zirkulierendes Leitungswasser; das aus dem dritten Tubus des Kessels etwa entweichende Acetylen samt mitgerissenem SO_3 wird in konz. Schwefelsäure absorbiert. Zur Sättigung einer Fällung von etwa 6 kg Oleum wurden 15 bis 18 Stunden gebraucht, wobei 350—400 g Acetylen absorbiert wurden. Die Menge Acetylen, welche entweicht, ist gering, auch andere Gase, außer SO_3, waren in erheblicher Menge nicht nachzuweisen. Die ziemlich zähflüssige, noch schwach rauchende Reaktionsmasse wird nun in einen zweiten, mit Eiswasser gefüllten, größeren emaillierten Rührkessel hinübergedrückt, und die verdünnten Säuren werden daselbst mit Kalkmilch abgesättigt. Diese ist dem früher verwendeten Baryt vorzuziehen, weil die Calciumsalze von Acetaldehyddisulfosäure und Methionsäure in Wasser ziemlich leicht

Digitized by Google

löslich sind, daher vom Gips sich leichter trennen lassen, als die entsprechenden schwer löslichen Bariumsalze vom Bariumsulfat. Nach Absaugen und Auswaschen des Gipsschlammes auf einer Tonnutsche von etwa 60 cm Durchmesser wird das Filtrat unter zeitweiligem Zusatz von etwas Kalkmilch — behufs vollständiger Spaltung der Acetaldehyddisulfosäure in Methionsäure und Ameisensäure — eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich aus der konz. Lösung das Calciumsalz der Methionsäure zuweilen in großen durchsichtigen Krystallen ab. Die konz. Lösung der Kalksalze wird nun mit Salzsäure angesäuert, nötigenfalls nochmals filtriert und mit gesättigter Lösung von Bariumchlorid gefällt; aus der vom rohen Bariummethionat abgesaugten Mutterlauge erhält man durch Eindampfen und gründliches Waschen der dabei sich ausscheidenden Krystalle noch eine zweite Portion Bariummethionat. Die Ausbeute beträgt auf 1 kg Oleum im Durchschnitt 700 g Bariummethionat; sie schwankt aus nicht immer ganz durchsichtigen Gründen, bei denen die Schnelligkeit des Gaseinleitens und der Reinheitszustand des Acetylens eine Rolle spielen.

Um das rohe Bariummethionat zu reinigen, krystallisiert man es nicht aus Wasser um, weil dies bei größeren Mengen Rohsalz wegen der Langsamkeit des Auflösens und der benötigten Wassermengen eine kaum zu bewältigende Arbeit ist, sondern man verrührt das Salz mit der äquivalenten Menge etwa 10prozentiger heißer Schwefelsäure so lange, bis eine verdünnte Probe der Flüssigkeit keine Schwefelsäurereaktion mehr gibt, saugt das Bariumsulfat heiß ab, wäscht gut nach und fällt die so erhaltene Losung von roher Methionsäure von neuem mit der äquivalenten Menge Bariumchlorid als nunmehr fast reines Bariummethionat aus, saugt und wäscht nun die salzsaure Mutterlauge gut ab. Der Verlust beträgt bei diesem Reinigungsprozeß, der auch mit großen Mengen in wenigen Stunden durchgeführt werden kann, nicht mehr als 5 Proz.

Digitized by Google

Aus dem reinen Bariummethionat wird die Säure in derselben Weise wie oben in Freiheit gesetzt, die Lösung eingedampft, bis ein Thermometer die Temperatur 125 bis 130° zeigt, und schließlich im Trockenschrank in flachen Schalen etwa 24 Stunden bei 150—160° getrocknet. Man erhält so 92—96prozentige Methionsäure als harten, grauweißen, sehr hygroskopischen Krystallkuchen, den man noch warm zerkleinert und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt. — Beim Eindampfen der wäßrigen Methionsäurelösungen krystallisieren *Hydrate der Methionsäure* in wohlausgebildeten glasklaren Krystallen aus, aber auch diese zerfließen beim längeren Liegen an feuchter Luft, sind also noch hygroskopisch. Wenn man die Entwässerung der Methionsäure oberhalb 160° vollzieht, so tritt in geringem Umfange Verkohlung ein, diese betrifft aber zunächst verunreinigende Begleiter der Methionsäure, so daß man durch Verdünnen und Filtrieren einer solchen überhitzten Probe meist eine farblose Lösung sehr reiner Methionsäure erhält.

1b. Wiederholung des Berthelotschen Versuches der Phenoldarstellung aus Acetylen.

In einer 10-Kugelröhre[1]) wurden durch 250 g rauchender Schwefelsäure von etwa 33 Proz. Anhydridgehalt innerhalb 18 Stunden 160 Liter reines trocknes Acetylen geleitet; die Gewichtszunahme der Säure betrug 14 g, ein hinter das Rohr geschalteter Turm mit Natronkalk zeigte 2 g Zunahme. Beim Verdünnen der zähflüssigen Säure mit etwa 3 Liter Eiswasser wurde Aldehydgeruch wahrnehmbar; die Lösung wurde mit 30prozentiger Kalilauge neutralisiert, beim Stehen dieser Salzlösung schied sich Kaliumsulfat und acetaldehyddisulfosaures Kalium (durch seine charakteristischen Bariumsalze[2]) nachgewiesen) aus; die Mutterlauge, auf die Hälfte

[1]) Diese Annalen **303**, 116 (1898).
[2]) Diese Annalen **303**, 121 (1898).

Digitized by Google

eingedampft, schied eine zweite Portion dieser ziemlich schwer löslichen Kaliumsalze aus, und wurde nach deren Entfernung mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt und nach Absaugen der hierdurch gefällten amorphen Kaliumsalze zur Trockne gedampft. Es wurden so 42 g amorphe, hygroskopische Kaliumsalze erhalten; daß diese noch acetaldehyddisulfosaures Kalium gebunden enthalten, wurde durch Kochen eine Probe mit Salzsäure, welche die esterartige Bindung von Schwefelsäure an die Aldehydgruppe verseift[1]), erwiesen, denn beim Erkalten krystallisierte acetaldehyddisulfosaures Kalium aus:

0,053 g gaben 0,0312 SO_4K_2.

Ber. für $C_2H_2S_2O_7K_2 + 2H_2O$		Gef.
K	26,24	26,47

Ungeachtet dieser Beobachtungen wurde, den Berthelotschen Angaben folgend, die ganze Menge des amorphen Salzgemisches mit dem gleichen Gewicht gepulverten Ätzkalis gemischt und in einem Kolben im Wasserstoffstrom 20 Minuten auf 186—200° erhitzt, wobei sich die Masse schwärzte und aufblähte, die Schmelze wurde nun aufgelöst, mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert und mit Wasserdampf destilliert, dabei entwich SO_2, aber *keine Spur Phenol.* Der Kolbenrückstand wurde daher mit Kali neutralisiert, eingetrocknet, nochmals mit dem gleichen Gewicht Ätzkali gemischt und nun im Wasserstoffstrom auf 250—260° erhitzt und behandelt, wie zuvor. Nun konnte im Wasserdampfdestillat durch den Geruch, die Pluggesche Reaktion und die Tribromphenolprobe allerdings Phenol nachgewiesen werden; die Menge war aber so gering, daß das gewonnene Tribromphenol nicht zur Analyse ausreichte.

Nachdem so *qualitativ* die Berthelotsche Beobachtung unter genauer Beobachtung von dessen Arbeitsweise *bestätigt* worden war, wurde der Versuch in einer u. E.

[1]) Diese Annalen 303, 129 (1898).

Digitized by Google

rationelleren Weise wiederholt: 250 g rauchende Säure mit 50 Proz. SO_3-Gehalt wurden wie oben mehrere Tage hintereinander mit Acetylen behandelt. Die mit C_2H_2 übersättigte, verdünnte Lösung wurde mit Bariumcarbonat neutralisiert. Nach Absaugen der ausgeschiedenen unlöslichen und schwer löslichen Ba-Salze (Bariumsulfat, Bariummethionat, Bariumaldehyddisulfonat) wurde die Mutterlauge im Vakuum stark eingeengt und mit Alkohol gefällt. Die so erhaltenen leicht löslichen Ba-Salze — 80 g —, welche 35,8 Proz. Ba enthielten, wurden mittelst Kaliumsulfat in Kaliumsalze umgewandelt. 60 g des trocknen Kaliumsalzgemenges wurden mit 60 g Ätzkali bei 250° und schließlich bei 300° verschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, angesäuert und mit Wasserdampf destilliert; das Destillat gab mit Bromwasser 0,003 g *Tribromphenol*, also auch diesmal war nur eine *überaus geringe Menge Phenol* gebildet worden.

Ic. Vinylmethionsäure.

Um festzustellen, welches Salz der Bildner des Phenols bei der Alkalischmelze ist, wurden die leicht löslichen Ba-Salze (s. o.) aus mehreren Portionen der Übersättigung von je 250 g teils 33prozentiger, teils 50prozentiger rauchender Schwefelsäure mit je 160 Liter Acetylen gesammelt und untersucht. Das Salzgemenge wurde zunächst der Spaltung durch Kochen mit Barytlauge unterworfen; dabei entsteht Schwefelsäure, Methionsäure und Ameisensäure.[1]) Aus je 40 g der leicht löslichen Ba-Salze wurden durchschnittlich 17 g Bariummethionat, 4 g Bariumsulfat und 1,7 g Ameisensäure erhalten. Nach Entfernung dieser schwer löslichen bzw. flüchtigen Produkte wurde die zuvor mit Schwefelsäure angesäuerte Restflüssigkeit wieder mit Bariumcarbonat neutralisiert, filtriert, eingeengt und mit Alkohol gefällt, so erhielt man die nicht flüchtigen, leicht löslichen Ba-

[1]) Diese Annalen **303**, 129 (1898).

Digitized by Google

Salze der Barytspaltung. Der Kohlenstoffgehalt dieses Salzgemisches (C = 10,58 Proz., H = 1,4 Proz.) ist höher, der Schwefelgehalt (S = 12,5 Proz.) niedriger als der der Ba-Salze der Acetaldehyddisulfosäure und Methionsäure. — Ein einheitliches Salz konnte aus diesem Ba-Salzgemenge durch Umwandlung in die K-Salze erhalten werden: beim Einengen der wäßrigen Lösung der Kaliumsalze schied sich ein farbloses Salz in verhältnismäßig gut ausgebildeten Krystallen aus. Nachdem etwa 12 g dieses Salzes gesammelt waren, wurde es durch 4—5maliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt, bei 105° getrocknet und analysiert:

I. 0,2682 g gaben 0,1669 SO_4K_2.
II. 0,1825 g „ 0,1140 SO_4K_2.
III. 0,4632 g „ 0,7809 SO_4Ba.
IV. 0,3783 g „ 0,6400 SO_4Ba.
V. 0,5903 g „ 0,2661 CO_2 und 0,0845 H_2O.
VI. 0,5806 g „ 0,2607 CO_2 „ 0,0828 H_2O.

	Ber. für	Gef.					
	$C_3H_4S_2O_6K_2$	I	II	III	IV	V	VI
K	28,11	27,95	28,05	—	—	—	—
S	23,02	—	—	23,15	23,24	—	—
C	12,93	—	—	—	—	12,29	12,25
H	1,45	—	—	—	—	1,63	1,62

Der aus diesen Analysen sich ergebenden Formel eines *Kaliumsalzes der Vinyl- oder Äthylidenmethionsäure* $CH_2{:}CH.CH(SO_3H)_2$ oder $CH_3CH{:}C(SO_3H)_2$ entsprechend, ist dieses Salz sehr leicht oxydierbar, es entfärbt Kaliumpermanganat augenblicklich.

1. *Versuch*: 0,5 g Kaliumsalz, in 10 ccm 15prozentiger Kalilauge gelöst, brauchten 27 ccm 5prozentiger Kaliumpermanganatlösung = rd. 7 At. Sauerstoff. Die vom Braunstein abfiltrierte, angesäuerte Lösung gab mit Bariumchlorid 0,574 g SO_4Ba, während für die Abspaltung von 2 Mol SO_4H_2 0,838 g SO_4Ba berechnet werden.

2. *Versuch*: 1,5 g Kaliumsalz in neutraler Lösung brauchten 83,5 ccm 5prozentiges Kaliumpermanganat

Digitized by Google

= rd. 7,5 At. Sauerstoff, das Filtrat gab 1,73 g Bariumsulfat. Nach Entfernung des letzteren konnte in der Mutterlauge Oxalsäure und nach dem Eindampfen Kohlensäure und wiederum Schwefelsäure nachgewiesen werden.

Es ist also anscheinend ein Teil der Schwefelsäure zunächst in gebundener, aber leicht hydrolysierbarer Form vorhanden; vielleicht vollzieht sich die Oxydation etwa folgender Gleichung entsprechend:

$$2\,CH_2{:}CH.CH(SO_3K)_2 + 14\,MnO_4K = 14\,MnO_2 + 3\,SO_4K_2 + SO_3K.CO_2K + CO_3K_2 + 2\,\begin{matrix}COOK\\COOK\end{matrix}.$$

II. Salze der Methionsäure.

Das Gebiet der Salze der Methionsäure haben wir systematisch zwar noch nicht durchgearbeitet, doch haben sich bei Bearbeitung der anderen Abkömmlinge etliche Beobachtungen ergeben, welche zur Ergänzung und teilweisen Berichtigung früherer Angaben dienen können.

Bariummethionat, $CH_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$, ist schon lange bekannt, ausgezeichnet durch gute Krystallisation, irisierende Blättchen, schwer löslich in Wasser; auch aus *sehr* verdünnten Lösungen der Methionsäure oder ihrer leichter löslichen Salze wird jene quantitativ durch Bariumchlorid ausgefällt, wenn man den Mischungen etwas Alkohol hinzufügt; diese Methode eignet sich also zur *analytischen* Bestimmung der Methionsäure: man saugt den Bariummethionatniederschlag auf dem Goochtiegel ab, wäscht mit wäßrigem Alkohol, trocknet bei 100—105° und wägt als $CH_2(SO_3)_2Ba + 2H_2O$.

Calciummethionat, $CH_2(SO_3)_2Ca + 2H_2O$, ist viel leichter löslich als das Bariumsalz, kann aus heißem Wasser bequem umkrystallisiert werden und bildet große, glashelle Krystallindividuen. Bei der Bereitung der Methionsäure nach dem oben (Ia) beschriebenen Verfahren, also bei der Kalkspaltung des rohen Säuregemisches, welches

Digitized by Google

man nach Entfernung der Schwefelsäure (als Gips) erhält, gewinnt man dieses Salz beim Eindampfen in größeren Mengen:

1,1909 g verloren beim Trocknen im Trockenschrank 0,1570 H_2O.
1,1909 g gaben 0,5756 Calciumoxalat (mit Permanganat bestimmt).

	Ber. für $CH_2S_2O_6Ca.2H_2O$	Gef.
H_2O	14,44	13,40
Ca	16,00	15,37

Silbermethionat, $CH_2(SO_3Ag)_2$, wird durch Neutralisieren von Methionsäurelösung mit Silberoxyd oder Silbercarbonat, Eindampfen und Fällen der konzentrierten wäßrigen Lösung mit Alkohol als weißes Krystallpulver erhalten; da es im Gegensatz zu Silbersulfat in Wasser leicht löslich ist, eignet es sich zur Fällung von Chlor- und Barium-Ionen aus wäßrigen Lösungen: Barium fällt namentlich bei Zusatz von wenig Alkohol vollkommen als Bariummethionat, Chlor als Chlorsilber.

Bleimethionat. $CH_2(SO_3)_2Pb + 2H_2O$, wird durch Neutralisieren wäßriger Methionsäurelösung mit gefälltem Bleicarbonat hergestellt, krystallisiert bei starkem Einengen der filtrierten Lösung oder Zugabe von Alkohol in wohlausgebildeten Krystallen:

0,3994 g verloren bei 120° 0,0350 H_2O.
0,0736 g (wasserfrei) gaben 0,0536 SO_4Pb.

	Ber. für $CH_2S_2O_6Pb + 2H_2O$	$CH_2.S_2O_6Pb$	Gef.
H_2O	8,67	—	8,76
Pb	—	49,64	50,01

Kupfermethionat, $CH_2(SO_3)_2Cu + 4H_2O$, durch Umsetzung von Bariummethionat mit heißer Kupfervitriollösung, Eindampfen des Filtrats und Umkrystallisieren des Verdampfungsrückstandes aus 92prozentigem Alkohol in grünen Krystallen erhalten, wird beim Entwässern farblos:

0,5088 g verloren bei längerem Erhitzen auf 135—140° 0,1200 H_2O.
0,3656 g gaben 0,1084 CuS.

	Ber. für $CH_2S_2O_6Cu + 4H_2O$	Gef.
H_2O	23,32	23,51
Cu	20,39	19,67

Digitized by Google

Quecksilbermethionat, $CH_2<^{SO_3.Hg}_{SO_3.Hg}>O$, wurde hergestellt durch Digerieren wäßriger Methionsäurelösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, Abfiltrieren des überschüssigen HgO, Einengen der noch sauer reagierenden Lösung und Fällen der letzteren mit Alkohol; man erhielt so ein weißes Pulver, das in Wasser und Salzsäure nicht, wohl aber in Salpetersäure löslich ist; die saure Lösung gibt mit Bariumacetat einen Niederschlag von Bariummethionat:

0,3151 g gaben 0,2465 HgS.
0,3045 g „ 0,2380 HgS.

	Ber. für $CH_2S_2O_7Hg_2$	Gef.	
Hg	67,86	67,47	67,41

Bihydrazinmethionat, $CH_2(SO_3.N_2H_5)_2$, aus wäßriger Methionsäurelösung durch Neutralisieren mit Hydrazinhydrat und Einengen der Salzlösung hergestellt, bildet durchsichtige, farblose Krystalle anscheinend rhombischen Systems, ist wasserfrei und schmilzt beim Erhitzen zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die beim Abkühlen wieder krystallinisch erstarrt:

0,7006 g brauchten 234 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung (bei Gegenwart von Bicarbonat).

	Ber. für $CH_{12}S_2O_6N_4$	Gef.
N_2H_4	26,89	26,72

Monohydrazinmethionat, $CH_2(SO_3)_2N_2H_6 + H_2O$, durch Mischen der Lösung des vorigen Salzes mit 1 Mol Methionsäurelösung, krystallisiert beim Eindampfen in Rosetten aus langen, spitzen Nadeln.

0,6536 g verloren bei 100° 0,0518 H_2O.
0,8914 g (wasserfrei) brauchten 170 ccm $^n/_{10}$-Jodlösung.

	Ber. für $CH_8S_2O_6N_2.H_2O$	$CH_8S_2O_6N_2$	Gef.
H_2O	7,96	—	7,94
N_2H_4	—	15,39	15,25

Die *Aluminium-*, *Chrom-* und *Eisen*salze der Methionsäure sind nicht krystallinisch zu erhaltende Sirupe.

Digitized by Google

III. Methionsäurechlorid.

Wird Kaliummethionat mit Phosphorpentachlorid erhitzt, so tritt bei 160° Reaktion ein, die Umsetzung ist, wie schon Kohler[1]) beobachtet hat, nicht einheitlicher Natur, aber Chlormethylsulfochlorid, wie Kohler angibt konnten wir unter den Reaktionsprodukten nicht finden.

Zur Herstellung von Methionsäurechlorid wird Methionsäure durch längeres Trocknen bei etwa 160° (s. o.) möglichst entwässert, die letzten 4 Proz. Wasser sind aber kaum zu entfernen; durch Titration einer Probe mit Normallauge bestimmt man den Säure- und damit indirekt den Wassergehalt und berechnet danach die anzuwendende Menge Phosphorpentachlorid. Letzteres wird, in geringem Überschuß angewendet, in kleinen Anteilen zu der zerkleinerten und schwach anzuwärmenden Säure gegeben. Man bedient sich dazu zweckmäßig eines geräumigen Kolbens mit aufgeschliffenem, weitem schrägem T-Stück, dessen seitliches langes Rohr der Rückflußkühlung dient; in das obere Mundstück des T-Rohrs wird das Gefäß mit dem abgewogenen PCl_5 eingedichtet: letzteres ist eine Art Scheidetrichter mit weitem Ablaßrohr, der aber statt eines Hahnes einen Glasstab hat, der im verengten Trichterhals mit überstreiftem Schlauch am unteren Ende in den Trichterabschluß durch Schliff eingedichtet ist. Durch Hochziehen des Glasstabes läßt man PCl_5 in den Kolben herabfallen. Durch Herunterstoßen schließt man den Trichter wieder; für Zugabe von neuem PCl_5, wenn der Trichterinhalt entleert ist, hat dieser noch einen seitlichen, mit Stopfen zu verschließenden Tubus. Man kann in diesem Apparat ohne Belästigung durch die Chloriddämpfe, Anziehen von Feuchtigkeit durch das PCl_5 usw. große Mengen Methionsäurechlorid auf einmal darstellen. Nach Beendigung der HCl-Entwicklung, welche nach Einleitung der Reaktion spontan verlaufen und

[1]) Amer. chem. Journ. 19, 730 (1897).

Digitized by Google

nur zum Schluß durch gelindes Erwärmen vollendet werden soll, wird das gebildete Phosphoroxychlorid, am besten im Wasserbade, unter vermindertem Druck unter starker Kühlung der Vorlage abdestilliert und der Rückstand mit Ölbad fraktioniert. Zuweilen, besonders mit zu großem *Überschuß* von PCl_5, erhält man dabei einen Vorlauf, der bei nochmaliger Destillation unter 22 mm Druck bei 68—72° übergeht und wahrscheinlich noch unreines Chlormethylsulfochlorid, $ClCH_2SO_2Cl$, ist:

0,3874 g gaben 0,7005 AgCl.

	Ber. für $CH_2SO_2Cl_2$	Gef.
Cl	47,60	44,70

Gegen Ende der Destillation des rohen Methionsäurechlorids tritt zuweilen — besonders wenn nicht genug Phosphorpentachlorid verwendet wurde — Abspaltung von SO_3 auf, welches daher rührt, das Methionmonochloridsäure, $Cl.SO_2.CH_2.SO_3H$, in SO_3 und Methylsulfosäurechlorid, $CH_3.SO_2Cl$, gespalten wird. Denn wenn man in solchen Fällen das unter 10 mm Druck bei 133° siedende Methionsäurechlorid zum zweiten Male fraktioniert, so erhält man einen Vorlauf, der unter 17 mm Druck bei 63° siedet und die Eigenschaften des *Methylsulfosäurechlorids* hat:

0,2522 g gaben 0,3142 AgCl.

	Ber. für CH_3SO_2Cl	Gef.
Cl	31,01	30,81

mit Anilin gibt das Methylsulfosäurechlorid das schon bekannte[1]) Methylsulfosäureanilid, $CH_3SO_2NHC_6H_5$, Schmelzp. 99°.

Bei gut geleiteter Reaktion kann man aber diese Nebenprodukte, deren Bildung den Schemata

$$CH_2(SO_3H)_2 + 3\,PCl_5 \rightarrow ClCH_2SO_2Cl + SO_2Cl_2 + 2\,POCl_3 + PCl_3 + 2\,HCl$$

und

$$CH_2(SO_3H)_2 + PCl_5 \rightarrow CH_2SO_2Cl + SO_3 + POCl_3 + HCl$$

entspricht, vermeiden und die der Gleichung

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 30, 282 (1884); Chem. Zentralbl. 1902, I, 854.

Digitized by Google

$$CH_2(SO_3H)_2 + 2PCl_5 = CH_2(SO_2Cl)_2 + 2POCl_3 + 2HCl$$

entsprechende Menge Methionsäurechlorid, aus 100 g 96prozentiger Methionsäure etwa 110 g Chlorid, als wasserhelles, stark lichtbrechendes, schweres Öl vom spez. Gew. 1,821 bei 22° (1,831 bei 15°) erhalten.

Über die Umwandlung dieses bei starkem Abkühlen krystallinisch erstarrenden und dann bei + 8° schmelzenden Öles in die bei 36—37° schmelzende, aus CCl_4 krystallisierende Modifikation, die beim Erhitzen wieder in die niedriger schmelzende Form zurückgeht, ist schon in der Einleitung ausführlicher die Rede gewesen. Hinzuzufügen ist noch, daß weder im spezifischen Gewicht der beiden Modifikationen im flüssigen Zustande noch im Molekulargewicht (kryoskopisch in Benzol bestimmt), noch auch in den chemischen Reaktionen ein Unterschied festzustellen ist. Auch in der Löslichkeit (leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, schwerer löslich in Tetrachlorkohlenstoff) sind gröbere Unterschiede nicht zu beobachten gewesen.

Kaltes Wasser greift das Methionsäurechlorid nicht sofort an, bei gelinder Wärme geht es aber bald in Lösung, indem sich quantitativ Methionsäure und 2 Mol HCl bilden. Über die Reaktionen des Methionsäurechlorids mit Alkalien, Phenolen, Ammoniak und Aminen s. w. u. Die Analysen des Methionsäurechlorids sind bereits in den Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3391 (1905) gegeben.

IV. Methionsäurealkylester, Ätherbildung.

A. *Die Darstellung von Dialkylestern der Methionsäure aus dem Silbermethionat* ist bereits an anderer Stelle[1]) kurz beschrieben worden, im folgenden finden sich ausführlichere, ergänzende Angaben hierzu.

Methionsäuredimethylester, $CH_2(SO_2OCH_3)_2$: Sorgfältig getrocknetes Silbermethionat wird mit 2 Mol Jodmethyl versetzt, die Reaktion ist sehr energisch und daher im

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3389 (1905).

Digitized by Google

Kolben am Rückflußkühler auszuführen. Zur Vollendung der Umsetzung wird der Mischung viel trockner Äther, reines Chloroform oder Benzol nebst einem kleinen Überschuß von Jodmethyl zugegeben und eine Stunde erwärmt. Das Jodsilber wird abgesogen und mit den trocknen Lösungsmitteln gut ausgewaschen. Nach Abdestillieren der letzteren hinterbleibt der Methionsäuredimethylester in weißen Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem, trocknem Äther bei 47° schmelzen. Aus 10 g Silbermethionat erhält man 4 g reinen Ester. Der Ester löst sich schwer in Äther, leichter in Benzol und Chloroform und kann auch aus letzterem oder aus einem Gemisch von Benzol und Äther umkrystallisiert werden. Unter 16 mm Druck siedet der Methionsäuredimethylester unzersetzt bei 194—200°. — In kaltem Wasser löst er sich beim Schütteln auf und die Lösung reagiert sauer, sie gibt aber mit Bariumchlorid nicht den charakteristischen Niederschlag von Bariummethionat, enthält also noch nicht Methionsäure, sondern wahrscheinlich *Methionmethylestersäure*, $CH_3O.SO_2CH_2.SO_2OH$; versucht man aber durch Schütteln mit Bariumcarbonat die Estersäure als Ba-Salz zu isolieren, so erhielt man gleich Bariummethionat. Ebenso verseift warmes Wasser den Ester sogleich zu Methionsäure:

0,096 g Ester brauchten nach Erwärmen mit Wasser 9,85 $^n/_{10}$-NaOH.

	Ber. für 2 Mol NaOH	Gef.
NaOH	39,22	39,44

Analysen des Methionsäuredimethylesters:

0,3084 g gaben 0,7033 SO_4Ba.
0,4325 g „ 0,2764 CO_2 und 0,1599 H_2O.

	Ber. für $C_3H_8S_2O_6$	Gef.	
S	31,13	31,32	—
C	17,35	—	17,43
H	3,92	—	4,10

Methionsäurediäthylester, $CH_2(SO_2OC_2H_5)_2$, wurde aus Silbermethionat und Jodäthyl durch schließliches Er-

Digitized by Google

wärmen des Gemisches unter Zusatz von trocknem Äther und Benzol erhalten. Die von Jodsilber abgesogene Lösung hinterläßt den Ester als rötliches, bei längerem Stehen im Vakuumexsiccator erstarrendes Öl, das aus Benzollösung durch Petroläther in abgeflachten Nadeln vom Schmelzp. 28—29° erhalten wird:

0,3180 g gaben 0,2987 CO_2 und 0,1517 H_2O.

	Ber. für $C_6H_{12}S_2O_6$	Gef.
C	25,86	25,62
H	5,17	5,30

Die Löslichkeitsverhältnisse des Methionsäurediäthylesters sind ähnliche wie die des Methylesters; durch Wasser wird ebenfalls schnell zu Methionsäure verseift.

Auch den *Dipropylester* der Methionsäure erhielten wir aus Silbermethionat als rötliches, nicht erstarrendes Öl.

B. *Einwirkung von Silbermethionat auf Benzylchlorid in Benzollösung*: Mit Benzylchlorid und Benzylbromid reagiert Silbermethionat sehr energisch; dabei färbt sich das Gemisch blau und es entwickelt sich Halogenwasserstoff. Um die Heftigkeit der Reaktion zu mildern, wurde Benzol zugesetzt.

36 g Silbermethionat wurden zu einer Lösung von 36 g Benzylchlorid in 900 ccm Benzol gegeben und etwa 4 Stunden gekocht, wobei sich die Lösung blau färbt und HCl entweicht. Die von den festen Bestandteilen abgesogene Benzollösung hinterläßt einen dunkelblau gefärbten Rückstand, der mit Wasser gewaschen, in ätherischer Verdünnung getrocknet und unter vermindertem Druck fraktioniert wird; bei der ersten Destillation neigt die Masse zum Überschäumen, bei der zweiten Destillation geht die Hauptmenge, 25 g, bei 123,5° unter 10 mm Druck und bei 255—257° unter gewöhnlichem Druck als farbloses Öl über, das beim Abkühlen erstarrt und bei 24° schmilzt, sowie auch durch seinen geraniumartigen Geruch sich als Diphenylmethan charakterisiert. 8,4 g des Öles wurden mit 30 g Chromsäure in 60 ccm

Digitized by Google

Eisessig unter Zusatz von 1 ccm konz. Schwefelsäure allmählich versetzt, zum Schluß am Rückflußkühler gekocht, das Gemisch auf Eis gegossen, nahezu neutralisiert, ausgeäthert; so wurden 6,5 g Öl erhalten, das beim Berühren mit einem Benzophenonkrystall erstarrte und sich dann nach Umkrystallisieren aus Alkohol durch seinen Schmelzp. 49,5° als reines Benzophenon zu erkennen gab. — Der von der Benzollösung abgesogene Rückstand, rund 34 g, war etwas hygroskopisch; er erwies sich als Gemisch von unverändertem Silbermethionat (rund 17 g) mit Chlorsilber und freier Methionsäure, welche beiden letzteren Produkte offenbar dadurch entstanden sind, daß ein Teil des nach dem Schema

$$C_6H_6 + ClCH_2C_6H_5 \xrightarrow{-HCl} C_6H_5CH_2C_6H_5$$

entstandenen Chlorwasserstoffs in der verdünnten Benzollösung sich mit dem Silbermethionat zu AgCl und $CH_2(SO_3H)_2$ umsetzt. Setzt man Benzylchlorid in Tetrachlorkohlenstofflösung der Einwirkung von Silbermethionat aus, so spaltet sich gleichfalls Chlorwasserstoff ab, das entstehende Umsetzungsprodukt war stark verharzt, wurde daher nicht näher untersucht.

Schließlich wurde festgestellt, daß auch Silbersulfat eine dem Silbermethionat ähnliche katalytische Wirkung auf ein Gemisch von Benzol und Benzylchlorid hat: aus 10 g Benzylchlorid in 300 ccm Benzol mit 12 g Silbersulfat wurde Diphenylmethan in einer Reinausbeute von 6 g erhalten.

C. *Bildung der Methionsäureester aus Methionsäurechlorid und Alkoholen*: Mit den niederen Alkoholen reagiert Methionsäurechlorid unter heftigem Aufsieden und Entwicklung von Chlorwasserstoff, dabei wird aber nur freie Methionsäure, nicht deren Ester erhalten. Mildert man die Heftigkeit der Reaktion durch Verdünnungsmittel und Kühlung, so läßt sich feststellen, daß die Ester gebildet werden, aber sie sind so nicht leicht rein zu erhalten und in diesem unreinen Zustande noch zer-

Digitized by Google

setzlicher als in der reinen Form, in der sie aus dem Silbermethionat erhalten wurden.

1. 6 g Methionsäurechlorid wurden in trocknem Äther gelöst, zu 60 g stark gekühltem Methylalkohol gefügt und die Lösung im Eisschrank mehrere Tage sich selbst überlassen. Nachdem der Geruch nach Methionsäurechlorid verschwunden und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert waren, hinterblieb ein ziemlich viscoses, in Chloroform lösliches Öl, das im wesentlichen aus Methionsäuredimethylester bestand, dem aber noch etwas Alkohol und HCl anhaftet. Versucht man diese letzten Reste von Verunreinigungen durch stärkeres Erhitzen im Vakuum zu entfernen, so wird das restierende Öl immer weniger in Chloroform löslich, indem Methionsäure und anscheinend auch Methionestersäure entsteht.

2. 6 g Methionsäurechlorid wurden in ätherischer Verdünnung wie oben zu 60 g trocknem Äthylalkohol gefügt; nach Vollendung der Reaktion in der Kälte und Abdestillieren der Lösungsmittel bei niedriger Temperatur hinterblieben 5 g rötliches, in Chloroform leicht, in Petroläther schwer lösliches Öl, das von kaltem Wasser nur langsam, von warmem Wasser leichter angegriffen und zu Methionsäure verseift wird; die Titration der letzteren ergab, daß das Öl rund 95 Proz. Methionsäurediäthylester enthielt.

Mit Propylalkohol wurde in ähnlicher Weise unreiner Methionsäuredipropylester als rötliches Öl gewonnen.

Die primäre Umsetzung des Methionsäurechlorids mit den Alkoholen in der Kälte verläuft diesen Versuchen zufolge wahrscheinlich in normaler Weise nach dem Schema

$$CH_2(SO_2Cl)_2 + 2\,ROH \longrightarrow CH_2(SO_2OR)_2 + 2\,HCl.$$

D. *Ätherbildung:* Die oben erwähnte Beobachtung, daß beim Verseifen des Methionsäuredimethylesters mit kaltem Wasser zunächst eine Methionmethylestersäure

Digitized by Google

gebildet zu werden scheint, gab Veranlassung, die Einwirkung möglichst entwässerter Methionsäure auf Alkohole zu untersuchen, um auf diesem Wege die den Alkylschwefelsäuren entsprechenden Methionestersäuren unmittelbar zu erhalten. In der Kälte war aber eine Abnahme des Titers alkoholischer Methionsäurelösungen nicht zu bemerken; beim Erhitzen solcher Lösungen entstanden *Äther*, was darauf schließen läßt, daß intermediär wohl Methionsäureester oder Methionestersäuren entstehen, letztere aber mit überschüssigem Alkohol alsbald unter Ätherbildung Methionsäure regenerieren.

Über die Anwendung dieser Reaktion zur Darstellung von Dimethyläther, Diäthyläther und besonders von Diamyläther ist a. a. O.[1]) bereits berichtet worden. An dieser Stelle sind daher nur einige weitere Anwendungen, die wir von der Methode gemacht haben, nachzutragen.

Nachdem erwiesen worden war (s. o.), daß auch Methionsäurechlorid mit den Alkoholen Methionsäureester, diese aber mit überschüssigem Alkohol in der Wärme leicht Äther bilden, erschien es zweckmäßig, bei wertvollen Alkoholen die Verätherung statt mit Methionsäure mit dem energischer wirkenden Methionsäurechlorid herbeizuführen. Wir stellten so den Diheptyläther und Diphenäthyläther dar. Bei dem Cyclohexanol bewirkten kleine Mengen Methionsäurechlorid Wasserabspaltung unter Bildung von Cyclohexen.

Diheptyläther, $(CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2)_2O$. 25 g Heptylalkohol wurden mit 2,5 g Methionsäurechlorid 6 Stunden auf 145° erhitzt; dabei entwichen 2 g Wasser neben etwas Heptylen. Durch fraktionierte Destillation des Kolbeninhalts wurden

5,5 g einer unter 14 mm Druck bei 60—120°
und 17,5 g „ „ 14 „ „ „ 133—137°

siedenden Fraktion erhalten; erstere bestand aus einem

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1921 (1908); **42**, 2342 Anm. (1909).

Digitized by Google

Gemisch von Heptylalkohol und Diheptyläther, die letztere aus reinem *Diheptyläther*, welcher nach nochmaligem Destillieren ein unter 8 mm Druck bei 126—127° siedendes, farbloses, schwach bläulich fluorescierendes Öl vom spez. Gew. 0,8056 (bei 20°) bildet:

0,1832 g gaben 0,5273 CO_2 und 0,2292 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{30}O$	Gef.
C	78,49	78,50
H	13,90	14,02

Di-β-phenäthyläther, $(C_6H_5.CH_2.CH_2)_2O$. Der von Schimmel & Co. bezogene β-Phenäthylalkohol siedete konstant bei 105° unter 12 mm Druck. $D^{21} = 1{,}0337$. 43 g dieses Alkohols wurden mit 3 g Methionsäurechlorid 4 Stunden auf 145° erhitzt, dabei wurden als Destillat 3,1 g Wasser nebst ein wenig Styrol $C_6H_5CH{=}CH_2$ erhalten. Der Kolbenrückstand wurde zur Entfernung von Methionsäure und Salzsäure mit sodaalkalischem Wasser ausgeschüttelt und nach dem Trocknen unter 10 mm Druck fraktioniert; dabei wurden erhalten:

8,3 g bei 80—105°, größtenteils unveränderter Alkohol,
7,2 g „ 106—160°, erstarrten zu einem Krystallmagma,
20,8 g „ 180—182°, Diphenyläther,
6,5 g harziger Rückstand.

Die krystallisierende Fraktion 2 wurde noch mehrmals fraktioniert und ergab dabei 3 g weiße, glänzende Krystallblätter von großer Flüchtigkeit und dem Schmelzpunkt 70—71,5°. Die Analyse ergab 93 Proz. C und 6,86 Proz. H. Da aber der größte Teil des Präparates verloren ging, wurde dieser Kohlenwasserstoff nicht näher untersucht. Bei einer Wiederholung des Versuchs wurden 49 g Phenäthylalkohol mit 2,5 g Methionsäurechlorid 7 Stunden auf 165° erhitzt. Hierbei wurde von dem festen Kohlenwasserstoff nur sehr wenig erhalten, dagegen mehr unveränderter Alkohol und auch mehr Diphenäthyläther, 27 g, sowie auch etwas mehr harziger Rückstand. Der reine Di-β-phenäthyläther siedet unter 8 mm Druck bei 175—176° und bildet eine veilchenblau fluorescierende, farblose Flüssigkeit, $D^{15} = 1{,}0178$.

Digitized by Google

0,1898 g gaben 0,5905 CO_2 und 0,1354 H_2O.

	Ber. für $C_{16}H_{18}O$	Gef.
C	84,95	84,85
H	7,96	7,97

Cyclohexen, $CH\begin{matrix}<CH-CH_2\\<CH_2-CH_2\end{matrix}>CH_2$. 20 g Cyclohexanol und 1 g Methionsäurechlorid wurden auf 135—140° erhitzt, der größte Teil der Substanz destillierte dabei in die Vorlage, 4,5 g hinterblieben als dickflüssiger, dunkler Kohlenrückstand. Das Destillat bestand aus

3,6 g Wasser und
12,9 g Öl,

letzteres destillierte unter Atmosphärendruck bei 90 bis 95° und bestand aus *Cyclohexen*, wie die Titration mit Brom zeigte.

0,5 g brauchten 1 g Brom (ber. 0,98 g); das entstandene 1,2-Dibromcyclohexan zeigte die bekannten Eigenschaften dieses Körpers. — Bei einer Wiederholung des Versuchs mit verhältnismäßig weniger Methionsäurechlorid blieben 25 Proz. des Cyclohexanols unangegriffen, hauptsächlich entstand wieder Wasser und Cyclohexen und einige Tropfen einer unter 10 mm Druck bei 65° siedenden Flüssigkeit, von der es dahingestellt bleiben muß, ob sie der erwartete Dicyclohexyläther war.

V. Arylester der Methionsäure, Methionole.

Wird flüssiges Methionsäurechlorid mit Phenol vermengt, so löst sich letzteres unter Abkühlung auf; schon diese Erscheinung ist auffallend, weil die Alkohole mit Methionsäurechlorid unter Wärmeentwicklung reagieren. Allmählich entwickelt die Lösung des Phenols im Methionsäurechlorid HCl und SO_2, besonders wenn gelinde angewärmt wird. Die Umsetzung, welche unter diesen Reaktionsbedingungen erfolgt, ist in ihren Einzelheiten noch nicht näher untersucht worden.

Verdünnt man das Methionsäurechlorid z. B. mit Toluol, fügt Phenol im Überschuß hinzu und erhitzt die

Digitized by Google

Lösung zum gelinden Sieden, so spaltet sich glatt HCl neben nur wenig SO_2 ab und man erhält nach Beendigung der Gasentwicklung und Abdestillieren des Toluols neben einem roten Farbstoff den Diphenylester der Methionsäure:

Methionsäurediphenylester, Methionol, $CH_2<^{SO_2OC_6H_5}_{SO_2OC_6H_5}$.

213 g Methionsäurechlorid (1 Mol), 376 g Phenol (4 Mol) und 600 ccm Toluol werden zum Sieden erhitzt, bis 73 g (2 Mol) HCl abgespalten sind, was etwa 20—25 Stunden dauert. Toluol und überschüssiges Phenol werden, zum Schluß unter vermindertem Druck, abdestilliert und finden für eine neue Beschickung Verwendung. Der rot gefärbte, beim Erkalten erstarrende Rückstand wird noch flüssig in etwa 600 ccm 2n-NaOH eingetragen, löst sich dabei zunächst in der Lauge mit roter Farbe auf, plötzlich aber erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei, infolge Ausscheidung des Natriumsalzes des Methionsäurediphenylesters. Nach Abkühlung auf etwa 10° wird der Krystallbrei scharf abgenutscht, mit etwas 2n-NaOH nachgewaschen, wobei er fast farblos wird, während die farbigen Beimengungen in der Mutterlauge bleiben. Sättigt man letztere mit Kohlensäure, so fällt nach etwas weniger reiner Methionsäurediphenylester aus, den man zweckmäßig in der gleichen Weise wie oben als Na-Salz reinigt. Das Na-Salz kann behufs völliger Reinigung aus heißem Wasser umkrystallisiert werden und wird schließlich mit Salzsäure zersetzt und ergibt so den Methionsäurediphenylester als schnell erstarrendes Öl. Ausbeute 260 g, d. i. 80 Proz. d. Th. nach der Gleichung:

$$CH_2(SO_2Cl)_2 + 2C_6H_5OH = CH_2(SO_2OC_6H_5)_2 + 2HCl.$$

Der Fehlbetrag ist z. T. durch die Bildung des roten Farbstoffs bedingt, welche mit der stets zu beobachtenden Abspaltung geringer Mengen SO_2 beim Erhitzen der Toluollösung des Chlorids mit dem Phenol im Zusammenhang steht, aber bisher noch nicht näher untersucht worden ist.

Digitized by Google

In Äther, Benzol, Chloroform, Alkohol ist der Methionsäurephenylester sehr leicht bzw. ziemlich leicht löslich, schwerer löst er sich in Petroläther. Man krystallisiert ihn am besten aus Tetrachlorkohlenstoff um, welcher ihn nur in der Siedehitze leicht aufnimmt und beim Erkalten größtenteils in langen, wohlausgebildeten farblosen Nadeln vom Schmelzp. 82° erscheinen läßt. Auch siedendes Wasser löst den Ester ein wenig, in kaltem Wasser ist er nur sehr wenig löslich.

0,1967 g gaben durch Natriumsuperoxyd-Soda-Schmelze 0,2755 SO_4Ba.

0,1534 g gaben 0,2640 CO_2 und 0,0557 H_2O.

	Ber. für $C_{13}H_{12}S_2O_6$	Gef.	
S	19,50	19,24	—
C	47,56	—	47,56
H	3,65	—	3,97

Die augenfälligste Eigenschaft des Methionsäurediphenylesters, die uns veranlaßt hat, diesem Körper den Nebennamen *Methionol* zu geben, ist sein phenolähnliches Verhalten gegen Alkalien. In sehr verdünnter Natron- oder Kalilauge und in starkem Ammoniak löst das Methionol sich glatt auf und wird durch Mineralsäuren, Essigsäure oder Kohlensäure, wenn man letztere lange durch die Lösung leitet, unverändert wieder ausgefällt. In 2n-Natronlauge löst sich das Methionol bei gelinder Wärme gleichfalls auf, nach ganz kurzer Zeit aber, besonders wenn die Lauge in geringem Überschuß in Anwendung kam, erstarrt die Lösung infolge Ausscheidung des in kaltem Wasser ziemlich schwer, in Lauge noch schwerer löslichen Na-Salzes des Methionols; darauf beruht die oben beschriebene Methode zur Reingewinnung des Methionols aus dem rohen Reaktionsprodukt von Methionsäurechlorid und Phenol. Die Acidität des Methionols beruht auf der Ionisierung eines H-Atoms der CH_2-Gruppe, welche sich zwischen den beiden SO_2-Gruppen befindet, jedoch müssen auch die mit den beiden SO_2-Gruppen verbundenen Phenolreste eine wichtige Rolle spielen. Im Gegensatz zu den sehr leicht, schon durch

Digitized by Google

Wasser verseifbaren Alkylestern sind die Arylester nicht nur gegen Wasser, sondern bei Temperaturen bis 100° auch gegen Laugen verseifungsbeständig. Dieser Umstand erklärt wohl z. T. auch den Unterschied in der Reaktivität der CH_2-Gruppen in dem Methionsäuredimethyläther einerseits und dem Methionsäurediphenylester, dem Methionol, andrerseits; indessen bleibt die relativ starke Acidität des letzteren, welche die des Phenols noch übertrifft, auffallend im Vergleich zu den später beschriebenen, gleichfalls schwer verseiflichen Methionsäurealkylaniliden, deren Metallverbindungen hydrolytisch und alkoholytisch ungemein leicht zerlegt werden, so daß diese Körper in Natronlauge ganz unlöslich sind. Methionol läßt sich mit Phenolphthalein und Natronlauge titrieren, freilich ist der Umschlag nicht ganz scharf:

0,2384 g verbrauchten 6,7 ccm $^n/_{10}$-NaOH b. z. Blaßrosafärbung.
„ „ 7,1 „ „ „ „ Rotfärbung.
Ber. für $C_{13}H_{12}S_2O_6$: 7.25 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Aus alkalischen Lösungen von Gemischen des Phenols und des Methionols fällt beim Einleiten von CO_2 zunächst Phenol und erst erheblich später Methionol aus.

Versetzt man eine Lösung von Methionol in 10prozentigem Ammoniak mit Silbernitratlösung, so fällt ein *Silbersalz* des Methionols als weißer, etwas klebriger, beim Verreiben mit Wasser feinpulvriger Niederschlag:

0,2349 g gaben 0,0786 AgCl.

	Ber. für $C_{13}H_{11}S_2O_6Ag$	Gef.
Ag	24,8	25,19

Das Salz entspricht also der Formel $AgCH(SO_2OC_6H_5)_2$.

Ebenso wie das Na-Salz, ist das Kaliumsalz des Methionols in Wasser ziemlich schwer löslich: 1 g Methionol wurde in 2 ccm 10prozentiger Kalilauge gelöst, in kurzer Zeit erstarrt die Lösung infolge Ausscheidung des blättrigen krystallinischen Kaliumsalzes, welches erst beim Auffüllen auf 15 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur in Lösung zu bringen war.

Digitized by Google

Mit Bromwasser werden alkalische Lösungen von Methionol als *Dibrommethionol* $CBr_2(SO_2OC_6H_5)_2$ gefällt: 6,5 g Methionol (20 Millimol) wurden in einer stark verdünnten Lösung von etwa 1,6 g NaOH (40 Millimol) aufgelöst und mit verdünntem Bromwasser bis zur bleibenden Braunfärbung versetzt, dabei wurden rund 10 g eines körnigen Niederschlages erhalten, der abgesogen, gut gewaschen und getrocknet aus 10 ccm gewöhnlichem Alkohol 8 g wohlausgebildete, farblose Krystalle vom Schmelzp. 58—59° ergab:

0,4205 g Substanz gaben 0,322 AgBr.

	Ber. für $C_{13}H_{10}S_2O_6Br_2$	Gef.
Br	32,9	32,5

Durch Kochen mit alkoholischem Kali scheint aus dem Dibrommethionol ein Br-Atom herausgenommen und durch Wasserstoff ersetzt zu werden, so daß *Monobrommethionol* $BrCH(SO_2OC_6H_5)_2$ entsteht, durch magnesiumorganische Lösungen scheint Reduktion zu Methionol einzutreten. Jedoch sind die Umsetzungen des Dibrommethionols noch einer gründlichen Nachprüfung zu unterziehen.

Beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge wird Methionol nicht verseift: 0,6 g Methionol wurden mit 1,4 ccm 7prozentiger Natriumalkoholatlösung längere Zeit am Rückflußkühler gekocht, dann mit $^n/_{10}$-Salzsäure und Methylorange zurücktitriert: es wurden 41 ccm Säure verbraucht, Bildung von Natriummethionat hatte also nicht stattgehabt. Erst bei längerem Kochen mit konz. Laugen tritt Verseifung des Methionols ein: 3,28 g Methionol wurden mit 20 ccm 50prozentiger, wäßriger Kalilauge 4 Stunden gekocht, dabei scheiden sich 1,8 g Kaliummethionat (mit 30,6 Proz. K gegen 30,9 Proz. berechnet) aus, welches durch die Umwandlung in das charakteristische Bariummethionat gekennzeichnet wurde. Die alkalische Mutterlauge wurde angesäuert und mit Wasserdampf destilliert, das Destillat gab durch Fällen mit Bromwasser 6 g Tribromphenol (berechnet 6,6 g); demnach hatte glatte Verseifung nach der Gleichung

Digitized by Google

$$CH_2(SO_2OC_6H_5)_2 + 2KOH \rightarrow CH_2(SO_2OK)_2 + 2C_6H_5OH$$

stattgefunden. — Bei höherer Temperatur wird Methionol auch durch alkoholisches Ammoniak zu Ammoniummethionat und Phenol verseift: 6,6 g Methionol wurden mit 30 ccm Alkohol, welcher 1,2 g NH_3 enthielt, 4 Stunden im Einschmelzrohr auf 140—150° erhitzt; es hatten sich 2,45 g Ammoniummethionat ausgeschieden und 2,35 g Phenol gebildet (wieder als Tribromphenol bestimmt).

Über die Bildung von Methionsäureamid und Alkylamiden durch Erhitzen von Benzollösungen des Methionols mit NH_3 und Aminen s. w. u.

o-, m- und p-Kresomethionol (*Methionsäurekresylester*), $CH_2(SO_2OC_6H_4.CH_3)_2$.

Die Darstellung der drei isomeren Kresylester der Methionsäure, der Kresomethionole, verläuft ebenso glatt wie die des Phenylesters: Aus 42,6 g Methionsäurechlorid in 120 ccm Toluol mit 86 g o-Kresol wurden nach 18 stündigem Erwärmen, Abdestillieren des Toluols und überschüssigen o-Kresols unter vermindertem Druck, Anteigen des festwerdenden Rückstandes mit etwas Alkohol, Absaugen der Krystalle, Auflösen der letzteren in stark verdünnter Natronlauge und Ausfällen der klar filtrierten Lösung durch längeres Einleiten von CO_2 68,4 g o-Kresomethionol erhalten, welches sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol in farblosen Krystallnadeln vom Schmelzp. 84° bildet.

0,2016 g gaben 0,2642 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{15}H_{16}S_2O_6$	Gef.
S	17,98	17,95

Ähnlich wurden aus 42,6 g Methionsäurechlorid mit p-Kresol 68,7 g *p-Kresomethionol*, $CH_2(SO_2OC_6H_4[4]CH_3)_2$, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol gleichfalls bei 84° schmolz, erhalten; mischt man aber die beiden gleichschmelzenden Isomeren, o- und p-Kresomethionol, so erhält man erheblich niedrigere Mischschmelzpunkte.

Digitized by Google

Aus 42,6 g Methionsäurechlorid und m-Kresol wurde nach dem gleichen Verfahren 69,1 g m-Kresomethionol gewonnen, das nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 56° schmolz. Die Kresomethionole sind in ihrem Verhalten gegen Alkalien, ammoniakalische Silberlösung, Bromwasser vollkommen dem Methionol ähnlich.

Sowohl Methionol als auch die drei Kresomethionole wirken stark entwicklungshemmend auf Bakterien, wie zunächst an Versuchen mit Kulturen von *Bacterium coli* gegenüber Lösungen der vier Methionole in Türkischrotöl bei verschiedenen Konzentrationen nachgewiesen wurde. Dabei zeigte sich m-Kresomethionol in der Wirkung dem o- und besonders dem p-Isomeren und diese wieder dem Methionolsilber überlegen[1]); die Verhältnisse sind also ähnliche wie bei den drei Kresolen und dem Phenol, deren baktericide Eigenschaften sich ihren Methionsäureestern mitzuteilen scheinen.

Weniger glatt als Phenol und die Kresole reagieren Guajacol und Brenzcatechin mit Methionsäurechlorid; das *Guajamethionol* $CH_2(SO_2.OC_6H_4[2]OCH_3)_2$ schmilzt nach 2maligem Umkrystallisieren bei 90° und gleicht in seinen Eigenschaften dem Methionol. Aus den Einwirkungsprodukten von Brenzcatechin auf Methionsäurechlorid wurde nach Umkrystallisieren aus Alkohol eine bei 190° schmelzende, alkalilösliche Substanz erhalten. Beide Produkte sind, wie auch die Umsetzungsprodukte weiterer Phenole mit Methionsäurechlorid, Gegenstand noch schwebender Untersuchungen.

VI. Amidderivate der Methionsäure.

A. Einwirkung von Methionsäurechorid auf Ammoniak.

6,25 g Methionsäurechlorid wurden in reinem Chloroform gelöst und trocknes NH_3-Gas eingeleitet, sofort fiel sämtliche gelöste Substanz als weißer Niederschlag

[1]) Näheres vgl. Otto Carlé, Experimentalarbeit zur Erlangung der Würde des Dr. med. vet., Berlin 1915.

Digitized by Google

im Gewicht von 8,4 g aus; letzterer müßte demnach ungefähr der Zusammensetzung $CH_2(SO_2Cl)_2.4NH_3$ entsprechen. Er ist anfangs etwas klebrig, nach einigem Verweilen im Vakuumexsiccator bildet er ein lockeres, weißes, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver. In Alkohol ist dieses Produkt bei längerem Kochen nur teilweise löslich, in den andern organischen Lösungsmitteln unlöslich. Methionsäure läßt sich aus dem Pulver nicht mehr regenerieren. Dagegen gibt die wäßrige Lösung sowohl für Schwefelsäure, wie für schweflige Säure die typischen Reaktionen; es muß also eine Spaltung des Methionsäuremoleküls stattgefunden haben; jedoch sind SO_4- und SO_3-Ionen nicht in der Menge nachweisbar, welche einem Zerfall

$$CH_2{<}\begin{matrix}SO_2Cl\\SO_2Cl\end{matrix} + 5\,NH_3 \rightarrow CH_3SO_2NH_2 + SO_2(NH_2)_2 + 2\,NH_4Cl$$

oder

$$CH_2{<}\begin{matrix}SO_2Cl\\SO_2Cl\end{matrix} + 5\,NH_3 \rightarrow CH_2{<}\begin{matrix}NH_2\\SO_2NH_2\end{matrix} + HSO_2NH_2 + 2\,NH_4Cl$$

mit nachfolgender Hydrolyse entsprechen würde. Durch Kochen mit Natronlauge wird das aufgenommene NH_3 z. T., aber nicht völlig abgespalten. Schafft man das abspaltbare NH_3, die Schwefelsäure und die schweflige Säure durch Kochen der wäßrigen Lösung mit Baryt und das dann noch in der Lösung enthaltene Bariumchlorid mit Silbermethionat (s. o.) heraus, so erhält man beim Eindampfen eine krystallinische Substanz, welche beim Erwärmen mit Alkalien neuerdings NH_3 abgibt. Dieses letztere NH_3 kann also ursprünglich nicht in salzartiger Bindung, sondern nur in Amin- oder Amidbindung vorhanden gewesen sein; aufgeklärt ist die Natur dieser krystallinischen Substanz wegen der geringen Ausbeute nicht worden. Die Frage, ob Methionsäureamid unter den Substanzen der Einwirkung von Methionsäurechlorid und Ammoniak vorhanden ist, muß im Hinblick auf die in dem nächsten Kapitel zu beschreibenden Eigenschaften dieser Substanz verneint werden.

Digitized by Google

Auch mit Diäthylamin reagiert Methionsäurechlorid nicht in normaler Weise: 10 g Diäthylamin und 7,5 g Methionsäurechlorid wurden in ätherischer Lösung unter Kühlung vereinigt, es erfolgt heftige Reaktion unter Ausscheidung eines braunen, schmierigen Niederschlags, dessen Gewicht 11 g betrug; die ätherische Lösung enthielt ein rötlich gefärbtes Öl, das unter vermindertem Druck (13 mm) z. T. bei 200° überdestillierte, aber wegen der geringen Menge vorerst nicht näher untersucht wurde. Auch aus dem Niederschlag waren gut charakterisierte Substanzen nicht zu erhalten. Das Diäthylamid der Methionsäure war jedenfalls nicht entstanden (s. w. u.), da dieses leicht auffindbar sein müßte.

B. 1. Methionamidsäurephenylester. 2. Methionsäurediamid. 3. Methionsäureäthylamid:

$CH_2<\begin{matrix}SO_2NH_2\\SO_2OC_6H_5\end{matrix}$, $CH_2<\begin{matrix}SO_2NH_2\\SO_2NH_2\end{matrix}$, $CH_2<\begin{matrix}SO_2NHC_2H_5\\SO_2NHC_2H_5\end{matrix}$.

1. Beim Einleiten von trocknem NH_3 in eine Benzollösung von Methionol fällt ein öliger Niederschlag, der wohl das Ammoniumsalz des Methionols ist. Wird die Mischung nach Absättigung mit NH_3 nochmals mit der gleichen Menge Methionol versetzt und im Einschmelzrohr etwa 3 Stunden lang auf 130—140° erhitzt, so sind nach dieser Zeit im Rohr Krystalle ausgeschieden, welche im Rohzustande bei 160—161°, nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 167° schmelzen und den *Methionamidsäurephenylester*, kurz *Methionolamid* genannt, darstellen. Dieselbe Substanz erhält man neben andern Produkten auch beim Verschmelzen von Methionol mit Harnstoff: 32,8 g Methionol (100 Millimol) wurden mit 12 g Harnstoff (200 Millimol) im Einschmelzrohr auf heizbarer Ölbadschaukel 3—4 Stunden auf 140—160° erhitzt. Die geschmolzenen Substanzen bilden zunächst getrennte Schichten, allmählich tritt homogene Lösung ein und nach dem Erkalten Erstarrung zu einem Krystallbrei. Dieser wird mit kaltem Alkohol behandelt, abgenutscht

Digitized by Google

und so werden 15 g unreines Methionolamid gewonnen. Im Alkohol sind unverändertes Methionol und Phenol enthalten; ersteres (4,2 g) wird aus dem Alkohol mit Wasser gefällt, das Phenol in der wäßrigen Lösung als Tribromphenol bestimmt; es ergab sich, daß rund 8 g Phenol abgespalten waren. Die Umsetzung des Harnstoffs mit dem Methionol entspricht also wahrscheinlich der Gleichung:

$$C_6H_5O.SO_2.CH_2.SO_2.OC_6H_5 + 2NH_2CONH_2 = C_6H_5O.SO_2.CH_2.SO_2.NH_2 + C_6H_5OH + NH_2CO.NH.CONH_2.$$

Das auf diesem Wege gewonnene rohe Methionolamid wurde mit kaltem Wasser gewaschen und mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert. Es gleicht dann in Krystallform, Löslichkeit und Schmelzp. 167° völlig dem aus Methionol und NH_3 in Benzol erhaltenen Produkt, der Mischschmelzpunkt beider Präparate war auch der gleiche. Vielleicht bildet sich aus Methionol und Harnstoff zunächst das *Ureid* $C_6H_5O.SO_2.CH_2.SO_2NHCONH_2$, es ist möglich, daß ein solches Produkt in kleinen Mengen in dem nur durch Alkoholwäsche gewonnenen Rohprodukt vorhanden ist, wir haben es aber bislang aus den Mutterlaugen noch nicht in reinem Zustande isolieren können, ebensowenig das erwartete *cyclische Ureid* der Methionsäure $CH_2<\begin{matrix}SO_2-NH\\SO_2-NH\end{matrix}>CO$, das wegen der Beziehungen zur Barbitursäure $CH_2<\begin{matrix}CO-NH\\CO-NH\end{matrix}>CO$ Interesse beanspruchen dürfte.

Das Methionolamid $C_6H_5OSO_2.CH_2.SO_2NH_2$ ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leichter in siedendem Wasser, in Natronlauge löst es sich leicht auf, mit $^n/_{10}$-NaOH und Phenolphthalein läßt es sich, wenngleich nicht sehr scharf, titrieren:

0,1686 g brauchten 6,33 $^n/_{10}$-NaOH (deutliche Rotfärbung).

	Ber. für $C_7H_9S_2O_5N$	Gef.
NaOH	15,93	15,02

Die Stickstoffbestimmung des Methionolamids wurde nach Kjeldahl ausgeführt:

Digitized by Google

1,2212 g gaben 48,6 $^n/_{10}$-NH_3.

	Ber. für $C_7H_9S_2O_5N$	Gef.
NH_3	6,77	6,76

Die Mol.-Gewichtsbestimmung, durch Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig bestimmt, ergab:

	I	II	III	Ber.
Mol =	257	264	270	251

Durch Verseifung des Methionolamids mit konz. Barytlösung in der Siedehitze erhält man das *Ba-Salz der Methionamidsäure*: 2,78 g Methionolamid wurden in 200 ccm heiß gesättigter Barytlösung aufgelöst und mehrere Stunden gekocht, die entwickelten Dämpfe wurden kondensiert. Im Destillat wurde das abgespaltene Phenol als Tribromphenol gefällt (Gefunden 3,2 g, berechnet 3,6 g). Der Kolbenrückstand wurde aus viel heißem Wasser umkrystallisiert, man erhielt so glänzende, dem Bariummethionat sehr ähnliche Krystallblättchen, die sich jedoch von letzterem dadurch unterscheiden, daß sie in verdünnter Essigsäure leicht löslich sind; die Analyse dieses schwer löslichen Ba-Salzes ergab die Formel $CH_2\langle^{SO_2-O}_{SO_2.NH}\rangle Ba.2H_2O$:

I. 0,3474 g gaben 0,2336 SO_4Ba.
II. 0,2888 g „ 11,3 ccm Stickstoff bei 20° u. 761 mm Druck.
III. 0,6052 g „ 0,0764 CO_2 und 0,1244 H_2O.

	Ber. für $CH_3S_2O_5NBa.2H_2O$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
Ba	39,54	39,58	—	—
N	4,05	—	4,46	—
C	3,47	—	—	3,44
H	2,02	—	—	2,30

2. *Methionsäurediamid*, $CH_2(SO_2NH_2)_2$. 10 g Methionol, in 45 ccm Benzol gelöst, wurden mit NH_3 *über*sättigt und im Einschmelzrohr 4 Stunden auf 140—145° erhitzt; 5,07 g blättchenförmige Krystalle waren in der Benzollösung ausgeschieden, welche nach Umkrystallisieren aus Essigsäure den Schmelzp. 233° und den Stickstoffgehalt (nach Kjeldahl bestimmt) des Diamids zeigten:

Digitized by Google

0,3488 g gaben 39,79 ccm $^n/_{10}$-Ammoniak.

	Ber. für $CH_6S_2O_4N_2$	Gef.
N	16,09	15,97

Das Diamid ist in Benzol nicht löslich, in Alkohol und Wasser schwer, in Eisessig in der Hitze leichter löslich. In Natronlauge löst sich das Diamid unter Salzbildung, man gewinnt das Natriumsalz durch Einwirkung von Natriummetall auf die alkoholische Lösung oder Suspension des Diamids als weißes Pulver. Fällt man eine Lösung des Diamids in 10prozentigem Ammoniak mit Bariumchlorid, so erhält man, besonders nach Zusatz von etwas Alkohol, das Ba-Salz des Methionsäurediamids

$$CH_2\begin{matrix}SO_2-NH\\SO_2-NH\end{matrix}>Ba.2\,H_2O$$

in weißen, blättrigen, dem methionsauren Baryt und methionamidsauren Baryt (s. o.) ähnlichen Krystallen, welche aus wäßrigem Alkohol umkrystallisierbar sind.

Mit Benzoylchlorid gibt Methionsäurediamid in alkalischer Lösung ein *Monobenzoyl-Derivat:* 1,7 g Diamid wurden wechselweise in Portionen mit 18 ccm $^n/_2$-Natronlauge und 3,2 g Benzoylchlorid unter starkem Schütteln versetzt; die alkalische Lösung wird mit Salzsäure ausgefällt, der Niederschlag abgesogen und zur Lösung mitgefällter Benzoesäure mit Äther gewaschen. Das Benzoylderivat bleibt als weißes Krystallpulver (1,9 g) zurück, welches aus siedendem Wasser oder Alkohol umkrystallisiert glänzende Blättchen vom Schmelzp. 216° bildet. Bei der Titration mit $^n/_{10}$-Natronlauge wurde mit Phenolphthalein unscharfer, mit Methylorange scharfer Umschlag erzielt, und die Substanz erwies sich letzterem Indicator gegenüber als einbasische Säure.

0,3808 g brauchten 13,7 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

Ber. für $CH_2\begin{matrix}SO_2NHCOC_6H_5\\SO_2NH_2\end{matrix}$ = $C_8H_{10}S_2O_5N_2$ Mol = 278

Gefunden . . . . . Mol = 277,4.

3. *Methionsäureäthylamid,* $CH_2\begin{matrix}SO_2.NHC_2H_5\\SO_2.NHC_2H_5\end{matrix}$. 3,3 g Methionol, in 10 ccm Benzol gelöst, wurden mit 1,3 g

Digitized by Google

Äthylamin versetzt und 2 Stunden auf 120—130° erhitzt. Es hatten sich aus der Benzollösung 1,35 g blättrige Krystalle abgeschieden, welche nach Umkrystallisieren aus Wasser bei 143—145° schmolzen.

0,2322 g gaben (nach Kjeldahl bestimmt) 20,22 ccm $^n/_{10}$-NH_3.

	Ber. für $C_5H_{14}S_2O_4N_2$	Gef.
N_2	12,18	12,19

Neben dem krystallinischen Äthylamid der Methionsäure entsteht bei dieser Umsetzung noch eine ölige, in Benzol schwer lösliche Substanz, welche auch durch weiteres Erhitzen mit Äthylamin nicht in das krystallinische Äthylamid umwandelbar ist.

C. Methionylglykokollester und Methionylphenylglykokollester.

Methionylglykokollester, $CH_2(SO_2.NH.CH_2.CO_2C_2H_5)_2$. 10,6 g Methionsäurechlorid (50 Millimol) und 20,6 g Glykokollester (200 Millimol), in je 50 ccm Äther gelöst, wurden unter Kühlung vereinigt, sogleich fällt ein Gemisch von Methionylglykokollester und Glykokollesterchlorhydrat, der Gleichung

$$CH_2(SO_2Cl)_2 + 4NH_2.CH_2.CO_2C_2H_5 = CH_2(SO_2NH.CH_2CO_2C_2H_5)_2 + 2HCl.NH_2CH_2.CO_2C_2H_5$$

entsprechend, aus. Nach kurzem Erwärmen wird der Niederschlag abgesogen und das Glykokollesterchlorhydrat durch Waschen mit Wasser ausgezogen. Der Methionylglykokollester wird aus heißem Wasser umkrystallisiert und bildet farblose Nadeln vom Schmelzp. 113,5°. In Alkohol und Essigester ist er leicht, in Benzol schwer löslich.

0,2574 g gaben 0,3471 SO_4Ba.

0,2750 g „ 20,5 ccm Stickstoff bei 23° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{18}O_8S_2N_2$	Gef.	
S	18,50	18,59	—
N	8,09	—	8,40

In verdünnter Natronlauge und in Ammoniak ist der Ester infolge Salzbildung mit den beiden NH-Gruppen löslich und wird aus diesen Lösungen durch Mineralsäuren

Digitized by Google

unverändert wieder abgeschieden. Durch Kochen mit Alkalien aber wird der Ester verseift.

Methionylphenylglykokollester,

$CH_2[SO_2N(C_6H_5)CH_2CO_2C_2H_5]_2$.

Phenylglykokollester wurde aus Phenylglykokoll hergestellt durch Auflösen in der 5fachen Menge Alkohol, Sättigen mit HCl, 12stündiges Stehen und 2stündiges Kochen, Einengen, Fällen des Esters mit Sodalösung und Reinigung durch Destillation; er siedet unter 18 mm Druck bei 163° und erstarrt alsbald zu einer harten Krystallmasse; Ausbeute 80—90 Proz. des angewendeten Phenylglykokolls. 53,7 g des Esters (300 Millimol), in 300 g Chloroform gelöst, und 15,2 g Methionsäurechlorid (75 Millimol) in 100 g Chloroform wurden unter Umschütteln vereinigt; es trat Selbsterwärmung, aber keine Ausscheidung ein. Das Chloroform wurde abdestilliert, der sirupöse Rückstand mit Alkohol aufgenommen und in angesäuertes Eiswasser eingetragen, dabei fiel Methionylphenylglykokollester als farbloser Sirup aus, der durch Lösen in Eisessig und Füllen der Lösung mit Eiswasser als Krystallpulver, und nach Umkrystallisieren aus 80prozentigem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 109—111° in einer Ausbeute von 94 Proz. der Theorie erhalten wurde. Aus der ersten sauren Mutterlauge wurden durch Fällen mit Sodalösung 26 g Phenylglykokollester zurückgewonnen, die Umsetzung verläuft also auch hier annähernd der Gleichung

$$CH_2(SO_2Cl)_2 + 4\,C_6H_5NH.CH_2CO_2C_2H_5 = CH_2[SO_2N(C_6H_5).CH_2CO_2C_2H_5]_2 + 2\,HCl.C_6H_5NHCH_2CO_2C_2H_5$$

entsprechend. Da jedoch beim Kochen der Chloroformlösung der Komponenten Entwicklung von HCl bemerkt wurde, bleibt letztere nicht vollkommen an den Phenylglykokollester gebunden, vielleicht infolge der Bildung einer kleinen Menge Diphenyldiacipiperazin.

Der Methionylphenylglykokollester ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Essigester, Chloroform,

Digitized by Google

schwerer in Äther, Aceton und Wasser, unlöslich in Petroläther.

0,1918 g gaben 0,3553 CO_2 und 0,0934 H_2O.
0,2596 g „ 0,2496 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{21}H_{23}S_2O_8N_2$	Gef.	
C	50,60	50,52	—
H	5,22	5,46	—
S	12,85	—	13,20

Kalium- und Natriummetall lösen sich unter H-Entwicklung in der Benzollösung des Methionylphenylglykokollesters auf; die dabei auf Grund der Acidität der $CH_2(SO_2)_2$-Gruppe entstehenden Metallverbindungen werden durch Wasser vollkommen hydrolysiert, so daß der Ester in wäßriger Natronlauge unlöslich ist. Durch Kochen mit alkoholischer Lauge wird er zu Methionylphenylglykokoll verseift: 10 g Ester wurden in Alkohol gelöst und mit 15 ccm 25prozentiger Natronlauge so lange gekocht, bis beim Verdünnen mit Wasser kein Niederschlag mehr entstand; auf Zusatz von Salzsäure fällt dann das Methionylphenylglykokoll $CH_2[SO_2N(C_6H_5)CH_2COOH]_2$ als schnell erstarrender Sirup aus. Aus Wasser krystallisiert es mit $2H_2O$.

1,0881 g verloren 0,0817 H_2O.

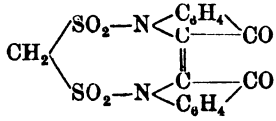
	Ber. für $C_{17}H_{18}O_8N_2S_2 \cdot 2H_2O$	Gef.
H_2O	7,53	7,51

Die wasserfreie Säure schmilzt bei 110—112°; sie titriert sich normal zweibasisch.

0,1461 g brauchten 6,75 $^n/_{10}$-NaOH.

	Ber. für $C_{17}H_{18}O_8S_2N_2$	Gef.
Mol	432	433

Das Methionylphenylglykokoll wurde näher untersucht in der Erwartung, es möchte durch Alkalischmelze nach bekannten Analogien Methionylindigo



Digitized by Google

entstehen, aber es gelang nicht, indigoähnliche Substanzen bei verschiedenen dahin zielenden Versuchen zu erhalten.

D. Anilide der Methionsäure.

Methionsäureanilid, $CH_2<^{SO_2.NHC_6H_5}_{SO_2.NHC_6H_5}$. Beim Vereinigen von 1 Mol Methionsäurechlorid mit 4 Mol Anilin in Chloroform- oder Benzollösung fällt alsbald ein Gemisch von Methionsäureanilid und Anilinchlorhydrat aus, durch kurzes Erwärmen des Gemisches am Rückflußkühler wird die Reaktion vervollständigt. Da sich das Auswaschen des Anilinchlorhydrates aus dem Niederschlag als nicht leicht durchführbar erwies, wurde das Gemisch, ohne Abzusaugen, mit 4 Mol Natronlauge versetzt und geschüttelt, dabei geht Anilin in die Benzolschicht, das Methionsäureanilid in die wäßrige Lauge. Letztere wird abgetrennt, nochmals mit Benzol gewaschen und aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure das Anilid als weißes Pulver ausgefällt. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert, bildet es farblose Nadeln oder flache Prismen vom Schmelzp. 192—193°; die Analysen dieser Substanz sind bereits in den Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3392 (1905) gegeben.

Methionsäureanilid ist eine zweibasische Säure, es löst sich in Natronlauge, Ammoniak und Natriumcarbonat; aus der Lösung in warmer 2n-Natronlauge krystallisiert beim Erkalten das *Dinatriumsalz* $CH_2(SO_2NNaC_6H_5)_2$. Silber-, Blei-, Bariumsalze fällen aus den neutralen Salzlösungen des Methionsäureanilids die entsprechenden Schwermetallsalze. Das *Bariumsalz*, welches mit $3H_2O$ krystallisiert, wurde analysiert:

I. 0,5825 g verloren bei 150° 0,0588 H_2O.
II. 0,2640 g gaben 0,1200 SO_4Ba.

	Ber. für $CH_2[SO_2N(C_6H_5)]_2Ba.3H_2O$	Gef. I	II
H_2O	10,48	10,09	—
Ba	26,60	—	26,70

Digitized by Google

Gegen siedende Alkalien ist das Anilid sehr beständig, durch Erhitzen mit Salzsäure wird es aber verseift: 2 g Methionsäureanilid wurden mit 24 ccm 15prozentiger Salzsäure 1—2 Stunden auf 150—200° erhitzt, wobei Lösung eintrat. Letztere wurde etwas eingeengt, mit Bariumchlorid unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol gefällt und so die berechnete Menge, 2,13 g, Bariummethionat erhalten; aus der alkalisch gemachten Mutterlauge wurde das Anilin mit Äther extrahiert und als Chlorhydrat gefällt, gefunden 1,3 g $C_6H_5NH_2.HCl$, berechnet 1,6 g.

Methionylacetanilid, $CH_2[SO_2N(COCH_3)C_6H_5]_2$. 4 g Methionsäureanilid wurden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure um Rückflußkühler gekocht; das Anilid geht in Lösung, beim Erkalten krystallisiert die Acetylverbindung aus, welche nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Essigsäureanhydrid bei 196—197° schmilzt.

I. 0,3483 g gaben 0,6336 CO_2 und 0,1320 H_2O.
II. 0,4896 g „ 0,5470 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{17}H_{18}S_2O_6N_2$	Gef. I	II
C	49,76	49,61	—
H	4,43	4,24	—
S	15,61	—	15,34

Methionylacetanilid ist in Alkohol, Äther und Lauge schwer löslich, durch Kochen mit starker Natronlauge wird es in Essigsäure und Methionsäureanilid gespalten.

Methionylbenzanilid, $CH_2[SO_2N(COC_6H_5)C_6H_5]_2$, wird durch Kochen des Dinatriumsalzes des Methionsäureanilids in Benzolsuspension mit Benzoylchlorid erhalten, es schmilzt nach Umkrystallisieren aus Aceton bei 204 bis 205°, ist schwer löslich in Alkohol, Äther und Wasser, wird durch Kochen mit Natronlauge in Benzoesäure und Methionsäureanilid gespalten.

I. 0,1877 g gaben 0,4170 CO_2 und 0,0750 H_2O.
II. 0,3247 g „ 0,2808 SO_4Ba.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{27}H_{22}S_2O_6N_2$	Gef. I	II
C	60,42	60,59	—
H	4,12	4,46	—
S	11,98	—	11,90

Mit *Diazolösungen* aus p-Nitranilin und Benzidin kuppelt Methionsäureanilid in alkalischer Lösung, wie die Phenole, zu *Farbstoffen.*

Methionsäuremethylanilid, $CH_2[SO_2N(CH_3)C_6H_5]_2$ entsteht durch Digerieren der alkalischen Lösung des Methionsäureanilids mit Dimethylsulfat in quantitativer Ausbeute; aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es farblose, spießige Nadeln vom Schmelzp. 141,5—142,5°.

I. 0,3300 g gaben 0,6219 CO_2 und 0.1530 H_2O.
II. 0,2645 g „ 0,3509 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{15}H_{18}S_2O_4N_2$	Gef. I	II
C	50,85	51,39	—
H	5,08	5,15	—
S	18,08	—	18,22

Methionsäureäthylanilid, Methionid.

$$CH_3<\begin{matrix}SO_2N(C_2H_5)C_6H_5\\SO_2N(C_2H_5)C_6H_5\end{matrix},$$

wird ebenso aus alkalischen Methionsäureanilidlösungen mit Diäthylsulfat oder aus dem Dinatriumsalz des Methionsäureanilids in alkoholischer Lösung mit Bromäthyl bei 120° im Druckrohr erhalten. Am bequemsten aber stellt man es aus Methionsäurechlorid mit käuflichem Äthylanilin dar.

213 g Chlorid (1 Mol) und 484 g Äthylanilin (4 Mol) wurden in je 1500 ccm Benzol gelöst, unter Kühlung vereinigt und 1—2 Stunden am Rückflußkühler erwärmt. Das ausgeschiedene Äthylanilinchlorhydrat wird abgesogen, mit Benzol gewaschen und daraus das Äthylanilin für eine neue Umsetzung regeneriert. Die Benzollösung hinterläßt beim Abdestillieren das Methionid, welches durch Umkrystallisieren aus Alkohol in reinem Zustande und guter Ausbeute in schön ausgebildeten

Digitized by Google

Krystallen vom Schmelzp. 112—114° erhalten wird. Durch Erhitzen mit 15prozentiger Salzsäure auf 170° wird das Methionid glatt in Methionsäure und 2 Mol Äthylanilin zerlegt.

Methionsäureanilidäthylanilid, $CH_2<^{SO_2N(C_2H_5)C_6H_5}_{SO_2NHC_6H_5}$, wird als Nebenprodukt bei der oben erwähnten Einwirkung von Bromäthyl auf die alkoholische Lösung des Dinatriummethionsäureanilids erhalten, es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 168° und ist im Gegensatz zum Methionid und zu dem isomeren Methionsäuremethylanilid noch in Alkali löslich.

0,1950 g gaben 0,2599 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{15}H_{18}S_2O_4N_2$	Gef.
S	18,08	18,32

Methionsäurephenetidid, $CH_2[SO_2NHC_6H_4(4)OC_2H_5]_2$, aus Methionsäurechlorid und Phenetidin, ist auch in heißem Alkohol schwer löslich, leichter in Aceton, schmilzt bei 221°.

0,2350 g gaben 0,4465 CO_2 und 0,1345 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{22}O_6N_2S_2$	Gef.
C	51,58	51,82
H	5,88	5,99

Es bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches *Dinatrium*salz; durch Digerieren der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat entsteht *Methionsäuremethylphenetidid*, $CH_2[SO_2N(CH_3)C_6H_4(4)OC_2H_5]_2$, Schmelzp. 132—133°. Mit Bromäthyl in alkoholischer Lösung gibt das Dinatriumsalz des Phenetidids *Methionsäureäthylphenetidid*, $CH_2[SO_2N(C_2H_5)C_6H_4 . OC_2H_5)_2$, Schmelzp. 141—142°. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert Methionsäurephenetidid *Methionylacetphenetidid*, $CH_2[SO_2N(COCH_3)C_6H_4OC_2H_5]_2$, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 155° schmilzt und im Gegensatz zu den Acylderivaten des Methionsäureanilids in Benzol leicht löslich ist.

Digitized by Google

0,3461 g gaben 0,3166 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{21}H_{26}S_2O_8N_2$	Gef.
S	12,85	12,65

Methionsäure-p-nitranilid, $CH_2(SO_2NHC_6H_4[4]NO_2)_2$, aus Methionsäurechlorid und p-Nitranilin, krystallisiert aus 50prozentiger Essigsäure in gelben Nadeln, welche oberhalb 240° verkohlen. Das gelbe *Dinatrium*salz wurde nach Trocknung bei 110° analysiert.

0,2737 g gaben 0,088 SO_4Na_2.

	Ber. für $C_{13}H_{10}S_2O_8N_2Na_2$	Gef.
Na	10,75	10,51

Methionsäurediphenylamid, $CH_2[SO_2N(C_6H_5)_2]_2$, Schmelzpunkt 228°, aus Methionsäurechlorid und Diphenylamin, ist in Alkohol und Äther schwer, in Benzol und Chloroform leichter löslich; aus Eisessig umkrystallisiert, bildet es abgeflachte Prismen. In heißer wäßrig-alkoholischer Lauge löst sich das Diphenylamid auf, kommt jedoch beim Erkalten unverändert wieder heraus, so daß eine eigentliche Salzbildung, wie zunächst zu vermuten war, bei dieser Lösung nich stattfindet.

0,1925 g gaben 0,1847 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{25}H_{22}S_2O_4N_2$	Gef.
S	13,39	13,11

E. Hydrazide der Methionsäure.

Methionsäurephenylhydrazid, $CH_2(SO_2NH.NHC_6H_5)_2$. 7,1 g Methionsäurechlorid (33 Millimol) und 14,4 g Phenylhydrazin (132 Millimol) wurden, in je 40 ccm Äther gelöst, unter Kühlung vereinigt, es scheidet sich ein Gemenge von Phenylhydrazinchlorhydrat und Methionsäurephenylhydrazid aus, welches durch Digerieren und Stehenlassen mit Wasser getrennt wird; das abgesogene Phenylhydrazid wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol in flachen, weißen Nadeln erhalten, die sich beim Stehen an der Luft rötlich färben und bei 118—119° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,2145 g gaben 0,2759 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{13}H_{16}S_2O_4N_4$	Gef.
S	17,97	17,68

Digitized by Google

Methionsäurebenzoylhydrazid, $CH_2(SO_2NHNHCOC_6H_5)_2$. 5,4 g Benzoylhydrazin (40 Millimol) in Chloroform und 2,1 g Methionsäurechlorid (10 Millimol) in Äther gelöst, scheiden bei 1stündigem Kochen ein Gemisch von Benzoylhydrazinchlorhydrat und Methionsäurebenzoylhydrazid aus, welches durch Digerieren und Stehenlassen mit verdünnter Salzsäure — ein Teil des zunächst mit in Lösung gehenden Methionsäurebenzoylhydrazids scheidet sich erst allmählich wieder ab — getrennt wird. Aus wenig Alkohol krystallisiert das Benzoylhydrazid in Nadeln vom Schmelzpunkt 204—205° unter Zersetzung; auch wäßriges Aceton eignet sich als Krystallisationsmittel.

I. 0,1965 g gaben 23,5 ccm Stickstoff bei 22° u. 761 mm Druck
II. 0,3410 g „ 0,3801 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{15}H_{16}S_2O_6N_4$	Gef. I	Gef. II
N	13,59	13,57	—
S	15,53	—	15,31

Das Methionylbenzoylhydrazid löst sich unter Salzbildung in Natronlauge, daher ist die unsymmetrische Formel $CH_2[SO_2N(COC_6H_5)NH_2]_2$, welche keine sauren NH-Gruppen enthält, unwahrscheinlich, denn die CH_2-Gruppe bewirkt in den Amidderivaten der Methionsäure, im Gegensatz zu den Phenolestern, nirgends Alkalilöslichkeit.

VII. Synthesen von Monoalkyl- und Dialkylmethionsäuren.

A. Synthesen mittelst Methionsäurealkylestern.

Kaliummetall reagiert mit den Benzollösungen von Methionsäuremethyl- oder -äthylester schon in der Kälte, lebhafter beim Erwärmen unter H-Entwicklung, und die Kaliumsalze von wahrscheinlich der Formel $KCH(SO_2OR)_2$ scheiden sich als weiße Pulver ab, jedoch wird die Reaktion nach einiger Zeit träge, so daß noch vor Aufzehrung des gesamten Metalls Jodmethyl bzw. Jodäthyl behufs doppelter Umsetzung zugefügt wurde. Die ent-

Digitized by Google

stehenden Alkylmethionsäureester gehen in die Benzollösung und hinterbleiben nach Abdestillieren des Benzols als rötliche Öle, welche aber noch unveränderte Methionsäureester enthalten. Die Trennung der freien Säuren, welche leicht durch Verseifen mit Wasser entstehen, ist einfach, da Bariummethionat in kaltem Wasser kaum löslich, die Bariumsalze der Alkylmethionsäuren aber ziemlich leicht löslich sind und aus den konzentrierten wäßrigen Lösungen durch Alkohol als blättriger Krystallniederschlag gefällt werden. Das Ba-Salz der *Methylmethionsäure* oder *Äthylidendisulfosäure* wurde nach Trocknen bei 150° analysiert:

0,1980 g gaben 0,1415 SO_4Ba.

	Ber. für $C_2H_4S_2O_6Ba$	Gef.
Ba	42,15	42,02

Das Ba-Salz der *Äthylmethionsäure* oder *α-Propylidendisulfosäure* wurde gleichfalls bei 150° getrocknet und analysiert:

0,2366 g gaben 0,1622 SO_4Ba.

	Ber. für $C_3H_6S_2O_6Ba$	Gef.
Ba	40,41	40,30

B. Synthesen mittelst der Methionsäurearylester (Methionole).

Obschon die Methionole wasser- und alkoholbeständige Salze bilden, eignen sich doch die wäßrigen oder alkoholischen Lösungen der Methionolsalze nicht für Synthesen, weil die Umsetzungen unvollständig bleiben. Dagegen verlaufen die Synthesen glatt, wenn man die Metallverbindungen in indifferenten Lösungsmitteln herstellt und mit den Halogenverbindungen, Dimethylsulfat usw. zur Umsetzung bringt.

1. 11,8 g Methionol, in 50 ccm Benzol gelöst, wurden mit 0,82 g Natriumdraht versetzt und erwärmt, bis der Draht zu weißem Pulver zerfallen war, dann wurden 4,6 g Dimethylsulfat hinzugefügt und weiter gekocht. Neben rund 1 g unverändertem Methionol wurden 10,5 g öliges *Monomethylmethionol* $CH_3CH(SO_2OC_6H_5)_2$ erhalten,

Digitized by Google

dessen Struktur durch Verseifung zu *methylmethionsaurem Barium* $CH_3CH(SO_3)_2Ba$ nachgewiesen wurde.

0,5570 g, bei 150° getrocknet, gaben 0,0769 H_2O.

	Ber. für $C_3H_4S_2O_6Ba.3H_2O$	Gef.
H_2O	14,22	13,80

0,4801 g (wasserfrei) gaben 0,3390 SO_4Ba.

	Ber. für $C_3H_4S_2O_6Ba$	Gef.
Ba	42,15	41,66

2. 3,3 g Methionol, in 20 ccm Toluol gelöst, wurden mit 0,23 g Natriumdraht verkocht, mit 1,7 g Diäthylsulfat versetzt und etwa 4 Stunden weiter gekocht. Es waren 4 g öliges *Äthylmethionol* $C_2H_5.CH(SO_2OC_6H_5)_2$ entstanden, welches beim Verseifen mit Baryt- oder Natronlauge Phenol und die entsprechenden *äthylmethionsauren Salze* gab.

3. 15,5 g Methionol (nur durch Na-Salz gereinigt, s. o.) in 50 ccm Toluol gelöst, mit 1,15 g Natriumdraht verkocht, dann mit 6,5 g Dimethylsulfat versetzt und kurze Zeit verkocht; der Niederschlag von methylschwefelsaurem Natrium wurde dann abgesogen, das Filtrat nochmals mit 1,15 g Natrium und nachher mit 6,5 g Dimethylsulfat digeriert. Die Toluollösung hinterließ nun, nach Filtrieren und Waschen und Abdestillieren, 16 g krystallinisches Rohprodukt, aus welchem durch Umkrystallisieren aus Alkohol 10,5 g ganz reines *Dimethylmethionol* $(CH_3)_2C(SO_2OC_6H_5)_2$ vom Schmelzp. 96—97° in wohlausgebildeten Krystallen erhalten wurden. Es ist in kaltem Alkohol, sowie auch in Äther schwer löslich, unlöslich in Alkalien.

I. 0,1936 g gaben 0,2528 SO_4Ba.
II. 0,2122 g „ 0,3963 CO_2 und 0,0862 H_2O.

	Ber. für $C_{15}H_{16}S_2O_6$	Gef. I	Gef. II
S	18,00	17,94	—
C	50,56	—	50,93
H	4,49	—	4,54

Über Verseifung von Dimethylmethionol siehe: Spaltungen der Methionsäure und ihrer Derivate.

Digitized by Google

4. Durch Methylieren von Äthylmethionol oder Äthylieren von Monomethylmethionol wird *Äthylmethylmethionol* als Öl erhalten: 3,6 g Äthylmethionol in 30 ccm Toluol gelöst, wurden mit 0,23 g Natriumdraht und hernach mit 1,4 g Dimethylsulfat behandelt. Ausbeute nach üblicher Aufarbeitung: 3,4 g $\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} SO_2OC_6H_5 \\ SO_2OC_6H_5 \end{matrix}$.

5. *Mono-* und *Dimethyl-o-*, *-m-*, und *p-Kresomethionol* $CH_3CH(SO_2OC_6H_4CH_3)_2$ und $(CH_3)_2C(SO_2OC_6H_4CH_3)_2$:

3,6 g p-Kresomethionol wurden in 50 ccm trocknem Benzol gelöst und mit 0,39 g Kaliumdraht erwärmt; das Kaliumsalz des p-Kresomethionols schied sich als weißes Pulver ab, darauf wurden 2 g Jodmethyl hinzugefügt und im Einschmelzrohr auf 115—120° etwa 5 Stunden erwärmt. Die Lösung wurde von ausgeschiedenem Kaliumjodid (1,4 g) abgesogen, und das Benzol abdestilliert. Das *Monomethylkresomethionol* hinterbleibt als gelbes Öl, welches krystallinisch erstarrt und aus Alkohol umkrystallisiert bei 57—60° schmilzt.

7,4 g dieses Monomethyl-p-kresomethionols, nochmals in derselben Weise mit Kaliummetall (0,78 g) und Jodmethyl behandelt, gaben 6,5 g *Dimethyl-p-kresomethionol*, welches aus Alkohol in Krystallen vom Schmelzp. 88—91° erhalten wurde.

0,2614 g gaben 0,3291 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{17}H_{20}S_2O_6$	Gef.
S	17,29	17,28

In m-Kresomethionolbenzollösung löst sich Kalium unter H-Entwicklung klar auf; das *Monomethyl-* und *Dimethyl-m-kresionol* sind ölig und nicht zum Erstarren zu bringen.

Bei o-Kresomethionol verlaufen die Umsetzungen ähnlich wie bei p-Kresomethionol; *Monomethyl-o-kresionol* ist ölig, *Dimethyl-o-kresomethionol* konnte gleichfalls nicht krystallinisch erhalten werden, die Umsetzungen vollziehen sich aber auch bei der Bildung dieser Körper in glatter Weise.

Digitized by Google

C. Synthesen mittelst der Methionsäurealkylanilide (Methionide).

Von den Methionsäureanilidderivaten sind nur diejenigen für die Kohlenstoffsynthese geeignet, in welchen die sauren H-Atome der NH-Gruppe substituiert sind. Die Methionyl*acyl*anilide haben sich freilich weniger brauchbar für diesen Zweck erwiesen, teilweise wegen der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse, aber auch das in Benzol leicht lösliche Methionylacetphenetidid (s. o.) gab unerwartet kein günstiges Resultat.

1 g Methionylacetphenetidid, $CH_2[SO_2.N(COCH_3)C_6H_4OC_2H_5]_2$, wurde in 10 ccm Benzol gelöst und mit 0,08 g Kaliumdraht versetzt; anfangs entwickelte sich Wasserstoff, aber der größere Teil des Metalls blieb auch bei längerem Kochen ungelöst; es wurde daher Jodmethyl hinzugefügt und weiter erhitzt, bis alles Kalium zerfallen war. Aber beim Aufarbeiten der Mischung wurde zum größten Teil unverändertes Methionylacetphenetidid zurückgewonnen neben einer kleinen Menge eines bei 100° schmelzenden neuen Körpers.

In den Benzollösungen von Methionylphenylglykokollester (s. o.), Methionsäureäthylanilid (*Methionid*), Methionsäuremethylphenetidid und Methionsäureäthylphenetidid lösen sich dagegen die atomaren Mengen Kalium oder Natrium glatt auf. Methionsäuremethylanilid greift Natrium oder Kalium in Benzol- oder Toluollösung ebenfalls energisch an, jedoch scheiden sich hier die Metallverbindungen meist als weiße Pulver und sind daher für die doppelten Umsetzungen nicht ganz so geeignet wie die vorgenannten Körper, namentlich das Methionid; letzteres ist daher besonders häufig für die Synthesen verwendet worden.

Die Einbringung der auf Milligramm genau zu berechnenden Mengen feinen Natriumdrahtes in die Lösungen geschieht besonders bequem mit der von mir und meinen Schülern (insbesondere H. Meerwein) konstruierten sog.

Digitized by Google

„Normalnatriumpresse“ [1]), welche statt der Abwägung die Abmessung von Natriumdraht mit einer bis 0,2 mg gehenden Genauigkeit gestattet.

Die Natriumverbindung des Methionids, wie auch der anderen Methionylalkylanilide, wird nicht nur durch Wasser, sondern auch schon durch Alkohol vollkommen zerlegt. Versetzt man die Benzollösung des Natriummethionids mit Alkohol, so wird auf Zusatz von Petroläther das gesamte Methionid alkalifrei ausgefällt. Diese Erscheinung ist bemerkenswert im Hinblick auf die Alkohol- und Wasserbeständigkeit der Methionole; vielleicht erklärt sich dieser Unterschied aus verschiedenen Molekularbau des Na-Methionids in Benzollösung und des Na-Methionols in wäßriger oder alkoholischer Lösung. Allerdings liefert das in Benzol- oder Toluollösung hergestellte Na-Methionol die gleichen Synthesen (s. o.) wie das Na-Methionid.

1. *Methylmethionsäure,* $CH_3CH(SO_3H)_2$. 38,2 g Methionid, in 75 ccm Benzol gelöst, wurden mit 2,3 g Natriumdraht (10 Umdrehungen der Normalnatriumpresse) versetzt, die H-Entwicklung beginnt sofort und nach kurzem Erwärmen ist alles Metall in Lösung. Man fügt 14,2 g Jodmethyl hinzu und erwärmt, bis eine Probe der Flüssigkeit beim Schütteln mit Wasser und Phenolphthalein nicht mehr rot wird, was meist nach einstündigem Erwärmen erreicht ist. Das gebildete Jodnatrium bleibt zum großen Teil in der Benzollösung gelöst und wird mit Wasser ausgeschüttelt. Das *Methylmethionid,* $CH_3CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$, hinterbleibt nach Abdestillieren des Benzols und wird aus Alkohol in schönen, glänzenden Prismen vom Schmelzp. 150° in nahezu der theoretischen Ausbeute erhalten.

0,2261 g gaben 0,4524 CO_2 und 0,1300 H_2O.

---

[1]) Die Beschreibung der „Normalnatriumpresse“ findet sich im Katalog der „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf“ Berlin NW, Luisenstraße.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{18}H_{24}S_2O_4N_2$	Gef.
C	54,54	54,57
H	6,06	6,39

Das gleiche Produkt wurde auch durch Umsetzung von Methylnitrat mit der Benzollösung des Na-Methionids erhalten; 3,8 g Methionid, 25 ccm Benzol, 0,23 g Natriumdraht wurden gelöst und mit 1 g Methylnitrat gekocht. Beim Ausschütteln mit Wasser ging in letzteres Natriumnitrat, aus der Benzollösung wurden 3,5 g Methylmethionid, durch Mischschmelzpunkt identifiziert, erhalten. Der Versuch war angestellt worden in der Erwartung der Bildung eines Derivates der Nitromethionsäure $NO_2.CH(SO_3H)_2$; wie sich zeigte, verläuft aber die Reaktion nach der Gleichung:

$$NaCH[SO_2.N(C_2H_5)C_6H_5]_2 + NO_2.OCH_3 = NO_2.ONa + CH_3CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2.$$

Methylmethionsäureäthylphenetidid, $CH_3CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_4.OC_2H_5)_2$, wurde aus der Lösung von 4,7 g Methionsäureäthylphenetidid und 0,39 g Kalium in Benzol mit 1,45 g Jodmethyl durch kurzes Erwärmen in ebenfalls quantitativer Ausbeute erhalten; es schmilzt nach Umkrystallisieren aus Alkohol bei 95—96,5°.

0,2515 g gaben 0,5089 CO_2 und 0,1535 H_2O.

	Ber. für $C_{22}H_{32}S_2O_6N_2$	Gef.
C	54,54	54,82
H	6,41	6,78

Durch Verseifung dieser Anilide wurde Methylmethionsäure oder Äthylidendisulfosäure in etwas größerer Menge dargestellt: 20 g Methylmethionid wurden mit 60 ccm rauchender Salzsäure im Bombenrohr 4 Stunden auf 170—180° erhitzt; bei Zusatz von Wasser zu der entstandenen klaren Lösung trat eine geringe Trübung auf. Nach Verjagen der Salzsäure unter vermindertem Druck wurde die Lösung mit Baryt alkalisch gemacht, das Äthylanilin mit Äther extrahiert, der überschüssige Baryt mit CO_2 ausgefällt und das *Bariumsalz der Methylmethionsäure* aus der eingeengten wäßrigen Lösung mit

Digitized by Google

Alkohol ausgefällt; Ausbeute: 12 g methylmethionsaures Barium. Aus dem Ba-Salz wurde die freie Säure durch Digerieren mit einem Mol Schwefelsäure, Abfiltrieren des Bariumsulfats und Einengen unter vermindertem Druck, zuletzt bei 150°, erhalten. Ganz wasserfrei wird die Säure dabei aber nicht, auch bleibt sie im Gegensatz zur Methionsäure beim Erkalten flüssig:

0,2253 g der entwässerten Säure brauchten 22,4 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

	Ber. für $C_2H_6S_2O_6$	Gef.
Mol	190	201

Die Säure enthält also noch 5 Proz. Wasser.

Methylmethionsäurechlorid, $CH_3CH(SO_2Cl)_2$. 12 g der 95prozentigen Methylmethionsäure wurden mit 40 g PCl_5 umgesetzt; nach Abdestillieren des Phosphoroxychlorids wurden 10 g Methylmethionsäurechlorid erhalten, welches unter 15 mm Druck bei 125—126° siedet und ein gelbliches Öl ist. Die Verseifung des Chlorids mit Natronlauge nach der Gleichung:

$$CH_3CH(SO_2Cl)_2 + 4\,NaOH = CH_3CH(SO_3Na)_2 + 2\,NaCl + 2\,H_2O,$$

ergab durch Rücktitration der unverbrauchten Lauge, daß das so gewonnene Chlorid noch nicht ganz, aber nahezu rein war:

0,3521 g brauchten 55,4 ccm $^n/_{10}$-NaOH, ber. 57,2 ccm.

1 g des Chlorids, in 10 ccm Benzol gelöst und mit 2,1 g Äthylanilin umgesetzt, gab Äthylanilinchlorhydrat als Ausscheidung und aus der Benzollösung wurde Methylmethionid vom Schmelzp. 151° und den wohlbekannten Eigenschaften dieses von uns vielgebrauchten Körpers erhalten. — Mit Ammoniak reagiert Methylmethionsäurechlorid in ähnlicher, verwickelter Weise wie mit Methionsäurechlorid.

2. *Äthylmethionsäure, α-Propylidendisulfosäure*, $C_2H_5CH(SO_3H)_2$. 11,5 g Methionid (30 Millimol), mit 25 ccm Benzol und 0,69 g Natriumdraht gelöst, werden mit 12 g Jodäthyl (Überschuß) gekocht. Erst nach etwa 6 Stunden wurde die Lösung neutral. Verwendet man Kalium statt

Digitized by Google

Natrium, so verläuft die Reaktion etwas schneller. Das bei üblicher Aufarbeitung erhaltene *Äthylmethionid*, $C_2H_5CH[SO_2.N(C_2H_5)C_6H_5]_2$ krystallisiert aus Alkohol in Prismen vom Schmelzp. 128—129°.

0,2885 g gaben 0,3352 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{19}H_{26}S_2O_4N_2$	Gef.
S	15,61	15,95

Äthylmethionsäureäthylphenetidid, $C_2H_5CH[SO_2.N(C_2H_5)C_6H_4OC_2H_5]_2$. 5,3 g Methionyläthylphenetidid, mit 0,3 g Natriumdraht in Toluol gelöst, gibt mit 4 g Jodäthyl (Überschuß) nach 3stündigem Kochen neutrale Reaktion. Das Reaktionsprodukt krystallisiert aus Benzol-Petroläther in feinen glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 93,5—94,5°.

0,3250 g gaben 0,6643 CO_2 und 0,2007 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{34}S_2O_6N_2$	Gef.
C	55,42	55,75
H	6,83	6,85

Die Verseifung des Äthylmethionids wurde in der gleichen Weise wie die des Methylmethionids bewirkt. Das *Ba-Salz der Äthylmethionsäure*, auf diesem Wege gewonnen, ist identisch mit dem Produkt aus Äthylmethionsäuremethylester oder aus Äthylmethionol und entspricht, aus Wasser mit Alkohol in irisierenden Schüppchen gefällt, der Formel $C_2H_5CH(SO_3H)_2.3H_2O$.

0,3055 g verloren bei 150° 0,0375 H_2O.

	Ber. für $C_3H_8S_2O_6.3H_2O$	Gef.
H_2O	12,22	12,27

3. *Allylmethionsäure*, $CH_2:CH.CH_2.CH(SO_3H)_2$. 3,82 g Methionid, mit 30 ccm Benzol und 0,39 g Kaliumdraht gelöst, wurden mit 1,8 g Allylbromid (Überschuß) nach einstündigem Kochen neutral, auch hier blieb das gebildete Bromkalium z. T. im Benzol gelöst. Das *Allylmethionid*, $CH_2:CH.CH_2.CH[SO_2.N(C_2H_5)C_6H_5]_2$, wurde in einer Ausbeute von 3,6 g nach Umkrystallisieren aus Alkohol in gut ausgebildeten kleinen Prismen vom Schmelzp. 120—121° erhalten.

Digitized by Google

0,2525 g gaben 0,5205 CO_2 und 0,1326 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{28}S_2O_4N_2$	Gef.
C	56,87	56,44
H	6,16	5,83

Das Allylmethionid addiert in Benzollösung im Sonnenlicht rasch 1 Mol Brom, indem *Dibrompropylmethionid*, $BrCH_2.CHBr.CH_2.CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$, entsteht, weiße Nadeln aus verdünntem Alkohol, Schmelzp. 103—106°.

0,1725 g gaben 0,1103 AgBr.

	Ber. für $C_{20}H_{26}S_2O_4N_2Br_2$	Gef.
Br	27,49	27,26

Die Verseifung des Allylmethionids geht etwas weniger glatt vor sich: 4,2 g wurden, in 10 ccm Eisessig gelöst, mit 10 ccm 30prozentiger Salzsäure 2 Stunden im Druckrohr auf 190° erhitzt. Die dunkle Lösung wurde zunächst durch Kochen mit Tierkohle geklärt und gab dann beim Aufarbeiten in der vorher (bei Methylmethionid) angegebenen Weise 1,4 g *Bariumsalz der Allylmethionsäure*, $CH_2:CH.CH_2.CH(SO_3)_2Ba.3H_2O$, in irisierenden Schüppchen.

0,4815 g verloren bei 145° 0,0550 H_2O.
0,4260 g, entwässert, gaben 0,2807 SO_4Ba.

	Ber. für $C_4H_6S_2O_6Ba.3H_2O$	$C_4H_6S_2O_6Ba$	Gef.
H_2O	11,36	—	11,42
Ba	—	39,03	38,74

4. *Benzylmethionid*, $C_6H_5CH_2.CH[SO_2.N(C_2H_5)C_6H_5]_2$. 7,6 g Methionid, 0,78 g Kalium und 40 ccm Benzol wurden zur Lösung gebracht, mit 2,5 g Benzylchlorid im Druckrohr auf 160° erhitzt; die Reaktion der Flüssigkeit ist dann neutral, das gebildete Kaliumchlorid bleibt gelöst. Das Benzylmethionid bleibt längere Zeit ölig und wird erst durch Verrreiben mit etwas Alkohol und Abkühlen zum Erstarren gebracht; aus wenig Alkohol umkrystallisiert, bildet es Prismen vom Schmelzp. 104—106°.

0,1522 g gaben 0,3420 CO_2 und 0,0839 H_2O.

	Ber. für $C_{24}H_{28}S_2O_4N_2$	Gef.
C	61,02	61,22
H	5,94	6,13

Digitized by Google

5. *p-Nitrobenzylmethionid,* $NO_2[4]C_6H_4CH_2.CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$. 3,82 g Methionid, 0,39 g Kaliumdraht in Benzol gelöst, wurden mit 1,8 g p-Nitrobenzylchlorid eine Stunde gekocht, worauf die rote, KCl gelöst enthaltende Flüssigkeit neutral geworden ist. Auch das p-Nitrobenzylmethionid krystallisiert schwierig, man krystallisiert es aus wenig Alkohol um und wäscht das hellgelbe Krystallpulver mit wenig kaltem Äther, es schmilzt dann noch unscharf bei 100—105°.

0,4418 g gaben 31 ccm Stickgas bei 20° und 770 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{27}S_2O_6N_3$	Gef.
N	8,12	8,14

6. *Dimethylmethionid,* $(CH_3)_2C[SO_2.N(C_2H_5)C_6H_5]_2$. 4 g Methylmethionid, 0,39 g Kaliumdraht wurden in 20 ccm Benzol gelöst, die Auflösung vollzieht sich mit gleicher Leichtigkeit, wie bei Methionid selber, indem sich eine Lösung der Metallverbindung $(CH_3)CK[SO_2.N(C_2H_5)C_6H_5]_2$ bildet; nach Zufügen von 1,5 g Jodmethyl und kurzem Kochen wurde die Reaktion der Lösung neutral, die Aufarbeitung war die gewöhnliche; aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt das Dimethylmethionid bei 130—132°.

0,1750 g gaben 0,3650 CO_2 und 0,1024 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{16}S_2O_4N_2$	Gef.
C	55,61	55,92
H	6,34	6,38

Dimethylmethionyläthylphenetidid, $(CH_3)_2C[SO_2.N(C_2H_5)C_6H_4OC_2H_5]_2$, Schmelzp. 109°, und *Dimethylmethionylmethylphenetidid,* $(CH_3)_2C[SO_2N(CH_3)C_6H_4OC_2H_5]_2$, Schmelzp. 114 bis 115°, wurden in analoger Weise dargestellt, das letztere ohne Isolierung des Monomethylproduktes: 4,4 g Methionylmethylphenetidid, 0,39 g Kaliumdraht, 20 ccm Benzol und nach Lösung des Metalls 1,5 g Jodmethyl wurden 1 Stunde bis zur Neutralität gekocht, dann nochmals 0,39 g Kalium in der Lösung aufgelöst, wiederum mit 1,5 g Jodmethyl gekocht; nach 2 Stunden war die Lösung neutral. Die Ausbeute an Dimethylprodukt war befriedigend. — Im Anschluß an diesen Versuch wurde

Digitized by Google

festgestellt, ob beide H-Atome der CH_2-Gruppe der Methionide gleichzeitig durch Metall ersetzbar sind unter Bildung von $Na_2C(SO_2NR_2)_2$; es zeigte sich, daß dies *nicht* der Fall ist, sondern auch bei längerem Kochen der Benzollösungen mit Metallüberschuß nur die monoatomare Menge des Metalls in Lösung geht, bzw. angegriffen wird.

7. *Methyläthylmethionid*, $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}SO_2N(C_2H_5)C_6H_5\\SO_2N(C_2H_5)C_6H_5\end{matrix}$.

4,1 g Äthylmethionid und 0,39 g Kaliumdraht wurden in 30 ccm Benzol gelöst und mit 1,5 g Jodmethyl innerhalb $1^1/_2$ Stunden bis zur Neutralität der Lösung verkocht. Durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol erhält man das in quantitativer Ausbeute entstehende Methyläthylmethionid in Krystallen vom Schmelzpunkt 114—116°.

0,2315 g gaben 0,4742 CO_2 und 0,1406 H_2O.

	Ber. für $C_{20}H_{26}S_2O_4N_2$	Gef.
C	56,59	56,22
H	6,59	6,75

8. *Methylallylmethionid*, $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}SO_2.N(C_2H_5)C_6H_5\\SO_2.N(C_2H_5)C_6H_5\end{matrix}$,

wurde aus 4,22 g Allylmethionid, 0,23 g Natrium, 30 ccm Benzol und 1,5 g Jodmethyl in glatter, schnell verlaufender Reaktion in einer Ausbeute von 4 g erhalten, Schmelzp. 107°, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol.

0,2132 g gaben 12 ccm Stickgas bei 20° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{28}S_2O_4N_2$	Gef.
N	6,42	6,42

Im Sonnenlicht addiert das Allylmethylmethionid in Chloroformlösung 1 Mol Brom, das *Methyldibrompropylmethionid*, $BrCH_2.CHBr.\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix}SO_2N(C_2H_5)C_6H_5\\SO_2N(C_2H_5)C_6H_5\end{matrix}$, schmilzt, aus Alkohol in farblosen Blättchen erhalten, bei 100—102° und zeigt den erforderlichen Bromgehalt: 26,70 Proz. Brom gefunden, 26,88 Proz. ber.

Digitized by Google

9. *Methylbenzylmethionid*, $C_6H_5CH_2 > C < SO_2N(C_2H_5)C_6H_5$ / CH_3 / $SO_2N(C_2H_5)C_6H_5$, Schmelzp. 96,5—97°, wurde aus Benzylmethionid, welches das Natrium in Benzollösung nur langsam auflöst, und Jodmethyl in glatt verlaufender Reaktion erhalten. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Alkohol umkrystallisiert.

Weitere synthetische Versuche in dieser Richtung, z. B. Herstellung von Diäthyl- und Diallylmethionid mißlangen, es wurden nur unverändertes Äthyl- bzw. Allylmethionid zurückerhalten, desgleichen die Versuche, mittelst Methylenjodid oder Äthylenbromid 2 Methionidreste zu verknüpfen, auch Monochloraceton und Monochloracetal waren nicht in normale doppelte Umsetzung mit Na-Methionid zu bringen. Dagegen gelingt glatt die Einführung von Acylresten.

VIII. Synthese von Acylmethionolen und Acylmethioniden.

1. *Benzoylmethionol*, $C_6H_5CO.CH(SO_2OC_6H_5)_2$. 6,56 g Methionol, in 50 ccm Benzol gelöst, wurden mit 0,46 g Natrium gekocht, bis letzteres zum weißen Pulver von Natriummethionol zerfallen war, und hierzu 1,6 g frisch destilliertes Benzoylchlorid gefügt und die Mischung 2 Stunden weiter gekocht; der Benzoylchloridgeruch war dann nur noch schwach wahrnehmbar. Der gebildete Niederschlag, 4,9 g, wurde abgesogen, in Wasser gelöst und mit verdünnter Salpetersäure zersetzt, das rohe Benzoylmethionol fiel dabei als Öl aus, das aber durch Aufnehmen in Äther, Trocknen der Lösung und Verdunsten des Äthers fest wurde und, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 96° schmelzende Krystalle lieferte.

0,1180 g brauchten 2,67 $^n/_{10}$-Natronlauge (Indicator: Phenolphthalein).

	Ber. für $C_{20}H_{16}S_2O_7$	Gef.
Mol	432	442

Aus der Mutterlauge wurden nach Abdestillieren des Benzols 4 g Methionol zurückgewonnen. Die Umsetzung verläuft daher dem Schema

Digitized by Google

$2\,NaCH(SO_2OC_6H_5)_2 + C_6H_5COCl \longrightarrow$
$NaCl + C_6H_5C(ONa):C(SO_2OC_6H_5)_2 + CH_2(SO_2OC_6H_5)_2$

entsprechend.

Aus p-Kresomethionol und m-Kresomethionol wurden in analoger Weise *Benzoyl-p-kresomethionol*, $C_6H_5CO.CH(SO_3OC_6H_4[4]CH_3)_2$ und *Benzoyl-m-kresomethionol*, $C_6H_5CO.CH(SO_2OC_6H_4[3]CH_3)_2$ gewonnen, ersteres schmilzt bei 91°, letzteres bei 102° (aus Alkohol umkrystallisiert). Die Schwefelbestimmung des m-Derivats ergab den der Theorie entsprechenden Wert:

0,2135 g gaben 0,2170 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{22}H_{30}S_2O_7$	Gef.
S	14,35	13,97

2. *Formylmethionid*, $O{=}CH.CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$. 19,1 g Methionid (50 Millimol) und 1,15 g Natriumdraht, in 60 ccm Benzol gelöst, wird mit 5 g Ameisensäuremethylester (Überschuß) 3 Stunden auf dem Wasserbade digeriert, und die alkalisch reagierende Lösung mit Wasser mehrfach ausgeschüttelt zur Gewinnung des nach der Gleichung

$2\,NaCH(SO_2NR_2)_2 + HCOOCH_3 =$
$NaOCH{=}C(SO_2NR_2)_2 + CH_2(SO_2NR_2)_2 + NaOCH_3$

gebildeten Natrium-Formylmethionids. Die Titration der wäßrig-alkalischen Ausschüttlung mit Phenolphthalein und $^n/_{10}$-Salzsäure ergab einige Prozent weniger Lauge (22 ccm statt 25 ccm) als der Bildung von 1 Mol $NaOCH_3$ entspricht, wahrscheinlich weil der überschüssig verwendete Ameisenester durch das Alkoholat z. T. in Natriumformiat verwandelt wird. Durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure zu dem nunmehr neutral reagierenden wäßrigen Extrakt wurden 7 g Formylmethionid als bald erstarrendes Öl ausgefällt, während aus der ursprünglichen Benzollösung 10,4 g Methionid wiedergewonnen wurden. Das Formylmethionid bildet, aus wenig Alkohol umkrystallisiert, feine Nädelchen vom Schmelzp. 113—114°.

0,4071 g gaben 0,7815 CO_2 und 0,2034 H_2O.
0.2668 g gaben 0,3018 SO_4Ba.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{18}H_{22}S_2O_5N_2$	Gef.	
C	52,68	52,38	—
H	5,36	5,59	—
S	15,61	—	15,53

Mit Natronlauge und Phenolphthalein titriert sich das Formylmethionid, in Alkohol gelöst, als einbasische Säure, indem es wahrscheinlich in der *Oxymethylen*-Form $(HO)CH{=}C(SO_2NR_2)_2$ reagiert:

0,2612 g brauchten 6,48 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{18}H_{22}S_2O_5N_2$	Gef.
NaOH	9,75	9,91

Durch überschüssige Natronlauge, Soda oder Ammoniak wird die klare Salzlösung des Formylmethionids ölig gefällt infolge von Aussalzungsprozessen, ein Verhalten, das für alle Acylmethionide und -methionole typisch ist. Mit Kupferacetat geben die neutralen Salzlösungen eine hellgrüne, beim Trocknen sich dunkler färbende Fällung eines Cu-Salzes.

0,1912 g gaben 0,0169 CuO.

	Ber. für $C_{36}H_{42}S_4O_{10}N_4Cu$	Gef.
Cu	7,21	7,08

In Benzol, Alkohol und Äther ist das Formylmethionid leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Über die Alkalibeständigkeit und die Spaltung des Formylmethionids, sowie der andern Acylmethionide siehe das Kapitel „Spaltungen der Methionsäure und ihrer Derivate".

3. *Acetylmethionid*, $CH_3CO.CH[SO_2.N(C_2H_5)C_6H_5]_2$. 7,64 g Methionid (20 Millimol), 0,46 g Natriumdraht, 30 ccm Benzol werden gelöst und mit 0,77 g Acetylchlorid (10 Millimol) in 10 ccm Benzol tropfenweise versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich gelb, beim Erwärmen rot, die Reaktion wurde neutral, das gebildete Chlornatrium blieb gelöst. Zur Extraktion der nach der Gleichung

$$2\,NaCH(SO_2NR_2)_2 + ClCOCH_3 = CH_3C(ONa){:}C(SO_2NR_2)_2 + CH_2(SO_2NR_2)_2 + NaCl$$

Digitized by Google

gebildeten Na-Salze wurde die Benzollösung mit Wasser ausgeschüttelt; durch Ansäuern der wäßrigen Lösung wurden 4 g Acetylmethionid ölig ausgefällt, durch Aufnehmen in Äther und Abdunsten des letzteren wurde die Fällung krystallinisch und bildet nach Umkrystallisieren aus Alkohol rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 143—144°. Aus der ursprünglichen Benzollösung wurden 3,6 g Methionid regeneriert. Analysen des Acetylmethionids:

0,2885 g gaben 0,5648 CO_2 und 0,1492 H_2O.
0,3654 g „ 0,3973 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{19}H_{24}S_2O_5N_2$	Gef.	
C	53,77	53,40	—
H	5,66	5,78	—
S	15,09	—	14,93

Im krystallinischen Zustande ist das Acetylmethionid in Alkalien kaum löslich, befindet sich also wahrscheinlich in *Keto*form; löst man es aber in Alkohol, so erhält man auf Zusatz von einem Äquivalent Natronlauge, Soda oder Ammoniak klare, durch Wasser nicht fällbare Salzlösungen, welche (s. oben) nur durch Überschuß der Alkalien ausgesalzen, durch Säurezusatz aber zunächst ölig (*Enol*form?) gefällt werden. Mit PCl_5 und mit Thionylchlorid reagiert Acetylmethionid erst bei höherer Temperatur und wird anscheinend verharzt.

4. *Propionylmethionid*, $C_2H_5CO.CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5)_2$. Aus 38,2 g Methionid (100 Millimol), 2,3 g Natriumdraht in 250 ccm Benzol und 5 g Propionylchlorid (50 Millimol nebst kleinem Überschuß) wurde das Propionylmethionid in der Bildung des Acetylmethionids vollkommen analoger Weise glatt erhalten. Es bildet aus Alkohol prismatische Nadeln vom Schmelzp. 129—130° und gleicht in allen Eigenschaften dem Acetylprodukt. Titration und Analysen bestätigen die angenommene Formel.

0,1318 g brauchten (in Alkohol gelöst) 2,9 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.
0,3050 g gaben 0,3232 SO_4Ba.
0,1792 g „ 10,2 ccm Stickgas bei 21° und 759 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{20}H_{26}S_2O_5N_2$	Gef.		
NaOH	9,10	8,80	—	—
S	14,61	—	14,55	—
N	6,39	—	—	6,44

5. *Benzoylmethionid*, $C_6H_5CO.CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$. 15,3 g Methionid (40 Millimol), 0,92 g Natriumdraht in 50 ccm Benzol, 2,81 g Benzoylchlorid (20 Millimol) reagierten in normaler Weise. Aus Alkohol krystallisiert das Benzoylmethionid in farblosen, am Licht gelb werdenden Krystallen vom Schmelzp. 118—119°.

1,2398 g brauchten 2,67 $^n/_{10}$-Natronlauge.
0,2821 g gaben 0,6192 CO_2 und 0,1407 H_2O.
0,3393 g „ 0,3168 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{34}H_{36}S_2O_5N_2$	Gef.		
NaOH	8,23	8,54	—	—
C	59,26	—	58,99	—
H	5,35	—	5,58	—
S	13,10	—	—	12,82

6. *o-Nitrobenzoylmethionid*, $NO_2[2]C_6H_4CO.CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$. Aus 38,2 g Methionid, 2,3 g Natrium in 250 ccm Benzol wurden mit 9,25 g o-Nitrobenzoylchlorid in normaler Weise 23,5 g o-Nitrobenzoylmethionid gewonnen. Das Umkrystallisieren aus Alkohol ist mit Verlusten verbunden, vielleicht weil die *Keto-* und *Enol*form Mischprodukte bilden, den größeren Teil erhält man aber in prismatischen Krystallen vom Schmelzp. 148—149°.

0,1931 g brauchten 25 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.
0,2263 g gaben 0,2044 SO_4Ba.
0,2216 g „ 15,2 ccm Stickgas bei 21° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{25}S_2O_7N_3$	Gef.		
NaOH	7,53	7,29	—	—
S	12,05	—	12,40	—
N	7,91	—	—	7,95

7. *p-Toluolsulfonmethylanthranoylmethionid*, $CH_3[4]C_6H_4SO_2N(CH_3)[2]C_6H_4CO.CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$. Die Reduktion des o-Nitrobenzoylmethionids zu Anthranoylmethionid, $NH_2[2]C_6H_4CO.CH(SO_2NR_2)_2$, welches wegen seiner eventuellen Spaltungsprodukte (s. w. u.) von Interesse gewesen wäre, stieß auf Schwierigkeiten. Es wurde da-

Digitized by Google

her versucht, das von uns[1]) hergestellte p-Toluolsulfonanthranilsäurechlorid mit Na-Methionid zu kuppeln. Das letztere Chlorid wurde jedoch dabei unter Abspaltung von HCl und Rückbildung von Methionid in das ebenfalls von Schroeter und Eisleb (a. a. O.) schon beschriebene Di-p-toluolsulfondianthranilid

$$C_7H_7SO_2.N{-}C_6H_4.CO$$
$$CO.C_6H_4{-}N.SO_2C_7H_7,$$

Schmelzp. 239°, verwandelt. Dieser anomale Verlauf der Reaktion wird aber verhindert, wenn man von N-Methylanthranilsäure ausgeht: 50 g N-Methylanthranilsäure, $CH_3NH[2]C_6H_4COOH$, in 250 ccm 2n-Natronlauge gelöst, wurden bei 60—70° mit 110 g technischem p-Toluolsulfochlorid, $CH_3[4]C_6H_4SO_2Cl$, in 4 Portionen versetzt; die entstandene *p-Toluolsulfonmethylanthranilsäure*, $C_7H_7SO_2N(CH_3)[2]C_6H_4COOH$ wurde mit Salzsäure ausgefällt und aus 50prozentigem Spiritus umkrystallisiert, Ausbeute 64 g, Schmelzp. 159°.

0,2708 g brauchten 8,7 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.

	Ber. für $C_{15}H_{15}O_4NS$	Gef.
Mol	305	311

15 g dieser Säure wurden mit überschüssigem Thionylchlorid übergossen und zum Schluß etwas erwärmt; nach Beendigung der Gasentwicklung und Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wurde das rohe Chlorid mit Äther aufgenommen, klar filtriert, der Äther verdunstet. Das p-Toluolsulfonmethylanthranoylchlorid, $CH_3[4]C_6H_4SO_2N(CH_3)[2]C_6H_4COCl$, hinterblieb als nicht erstarrendes, goldgelbes, klares Öl.

0,7620 g gaben 0,3549 AgCl.

	Ber. für $C_{15}H_{14}O_3NSCl$	Gef.
Cl	10,92	11,52

11,4 g Methionid (30 Millinol), 0,69 g Natriumdraht in 100 ccm Benzol gelöst, wurden mit 4,9 g Toluolsulfonmethylanthranoylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur

[1]) Vgl. Schroeter u. Eisleb, diese Annalen 367, 101 (1909).

Digitized by Google

behandelt und, nachdem die Lösung nur noch schwach alkalisch reagierte, wie gewöhnlich aufgearbeitet. Es erwies sich als schwierig, das entstandene p-Toluolsulfonmethylanthranoylmethionid durch Krystallisation zu reinigen, es wurde daher nur durch wiederholtes Auflösen in wäßrig-alkoholischer Lauge und Fällen mit Salzsäure gereinigt und bildet dann ein gelbliches Pulver, welches bei 65° sintert und bei 72—73° schmilzt.

0,0831 g brauchten 1,3 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.
0,2651 g gaben 14,1 ccm Stickgas bei 21° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{25}O_7S_3N_3$	Gef.	
NaOH	5,97	6,25	—
N	6,25	—	6,17

8. *Acetylsalicylmethionid,* $CH_3CO.O[2]C_6H_4CO.CH[SO_2N(C_3H_5)C_6H_5]_2$. Die Lösung aus 38,2 g Methionid, 2,3 g Natriumdraht und 250 ccm Benzol wurde mit 9,2 g Acetylsalicylsäurechlorid, $CH_3CO.O[2]C_6H_4COCl$ bei gewöhnlicher Temperatur digeriert, die Lösung wird bald gelb und ohne NaCl-Ausscheidung neutral. Das bei üblicher Aufarbeitung erhaltene Acetylsalicylmethionid (19,5 g) wird aus Eisessig in wohlausgebildeten Krystallen vom Schmelzp. 152—153° erhalten; es ist sehr leicht in Chloroform, schwer in Äther, Alkohol und Wasser löslich.

0,1670 g brauchten 3,2 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.
0,1698 g gaben 0,1427 SO_4Ba.
0,2465 g „ 10,9 ccm Stickgas bei 21° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{26}H_{18}O_7S_2N_2$	Gef.		
NaOH	7,33	7,66	—	—
S	11,76	—	11,54	—
N	5,14	—	—	5,19

8. *Carboxäthylmethionid,* $C_2H_5O.CO.CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$. Die Lösung aus 15,3 g Methionid, 0,92 g Natriumdraht und 50 ccm Benzol wurde mit 3 g (Überschuß) Chlorkohlensäureäthylester erwärmt; es fiel ein weißer Niederschlag (10 g) aus, welcher sich als ein Gemisch von Chlornatrium mit dem Na-Salz des Carbox-

Digitized by Google

äthylmethionids erwies. Die Umsetzung verläuft also auch in diesem Falle quantitativ der Gleichung

$$2\,NaCH(SO_2NR_2)_2 + ClCOOC_2H_5 = C_2H_5OC(ONa):C(SO_2NR_2)_2 + CH_2(SO_2NR_2)_2 + NaCl$$

entsprechend. Der weiße Niederschlag löst sich in wenig Wasser klar auf und durch Zusatz von Salzsäure wird das Carboxäthylmethionid als bald krystallinisch erstarrendes Öl ausgefällt; aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in säulenförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 111—112°.

0,3969 g brauchten 8,54 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.
0,3637 g gaben 0,7017 CO_2 und 0,1852 H_2O.
0,3934 g „ 0,3989 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{20}H_{26}O_6N_2S_2$		Gef.	
NaOH	8,81	8,66	—	—
C	52,86	—	52,62	—
H	5,72	—	5,70	—
S	14,10	—	—	13,88

9. *Äthoxalylmethionid*, $C_2H_5OCO.CO.CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$. 15,2 g Methionid, mit 0,92 g Natriumdraht in 50 ccm Benzol gelöst, wurden mit einer ätherischen Lösung von 2,7 g Äthoxalylchlorid, $C_2H_5OCO.COCl$ (Überschuß) tropfenweise versetzt; unter Erwärmung färbt sich die Flüssigkeit rot, Ausscheidungen treten nicht auf. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wird die Reaktionsflüssigkeit wie gewöhnlich aufgearbeitet. Aus Alkohol und aus Eisessig umkrystallisiert, bildet das Äthoxalylmethionid tafelförmige Krystalle, welche bei 103—105° unter Grünfärbung schmelzen.

0,2227 g brauchten 4,52 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge.
0,2968 g gaben 0,5671 CO_2 und 0,1444 H_2O.
0,4827 g „ 0,4595 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{21}H_{26}O_7N_2S_2$		Gef.	
NaOH	8,37	8,12	—	—
C	52,28	—	52,11	—
H	5,39	—	5,44	—
S	13,27	—	—	13,07

Die allgemeine Eigenschaft der Acylmethionide, aus den Salzlösungen durch Überschuß von Alkalien aus-

Digitized by Google

gesalzen zu werden, tritt bei dem Äthoxalylmethionid besonders hervor, indem z. B. die Lösung des Na-Salzes schon mit wenigen Tropfen $^n/_{10}$-Natronlauge schleimige Fällung gibt.

Auch Oxalester reagiert wie Ameisenester und andere Carbonsäureester mit Na-Methionid, jedoch bleibt die Umsetzung unvollständig, und das entstehende, bei 110 bis 111° schmelzende Produkt scheint der Titration zufolge ein Gemisch von Äthoxalylmethionid und *Oxalyldimethionid*, $(R_2NSO_2)_2CH.CO.COCH(SO_2NR_2)_2$, zu sein. Letzterer Körper wird vermutlich mittelst Oxalylchlorid leicht darstellbar sein.

10. *Chlormethionid*, $ClCH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$. Die Lösung aus 38,2 g Methionid, 2,3 g Natriumdraht und 250 ccm Benzol wurde mit einer Lösung von 7,1 g Chlor in Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Unter Erwärmung und Rotfärbung der Lösung schied sich Chlornatrium gelatinös ab, welches durch Schütteln mit Wasser entfernt wurde; aus der Benzollösung wurden 41 g Chlormethionid, der Gleichung

$$NaCH(SO_2NR_2)_2 + Cl_2 = NaCl + ClCH(SO_2NR_2)_2$$

entsprechend, erhalten. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es schöne Nadeln vom Schmelzp. 97—98°.

0,1535 g gaben 0,0518 AgCl.
0,1675 g „ 0,1870 SO_4Ba.
0,2293 g „ 12,7 ccm Stickgas bei 18° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{21}O_4S_2N_2Cl$	Gef.		
Cl	8,41	8,26	—	—
S	15,38	—	15,53	—
N	6,74	—	—	6,53

11. *Brommethionid*, $BrCH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$, wurde in analoger Weise wie das Chlormethionid bereitet; es ist in Alkohol schwerer löslich wie das letztere und bildet lange, farblose Nadeln vom Schmelzp. 167—168°.

0,3605 g gaben 0,1455 AgBr.

	Ber. für $C_{17}H_{21}S_2O_4N_2Br$	Gef.
Br	17,35	17,18

Digitized by Google

12. *Jodmethionid,* $JCH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$, analog hergestellt (Jod in ätherischer Lösung verwendet), ist in Alkohol noch schwerer löslich wie das Brommethionid, aus sehr viel Alkohol umkrystallisiert, bildet es farblose Nadeln, die bei 150° Jod abspalten, bei 170° tritt völlige Zersetzung ein.

0,1982 g gaben 0,0917 AgJ.

	Ber. für $C_{17}H_{21}S_2O_4N_2J$	Gef.
J	25,05	25,01

13. *Dichlormethionid,* $Cl_2C[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$. In den Benzollösungen von Chlor-, Brom- oder Jodmethionid lösen sich wiederum noch atomare Mengen von Natriumdraht unter Wasserstoffentwicklung beim Erwärmen auf. Aber nur im *Natriumchlormethionid,* $\begin{matrix}Na\\Cl\end{matrix}\!>\!C[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$, konnte das Na durch Einwirkung von Chlor durch ein zweites Cl-Atom substituiert werden, während bei der Einwirkung von Brom und Jod auf Natriumbrommethionid und Natriumjodmethionid Brommethionid und Jodmethionid regeneriert wurden, vielleicht unter Bromierung und Jodierung des Benzols der Lösungen.

Aus einer Lösung von 4,2 g Chlormethionid und 0,23 g Na-Draht in 25 ccm Benzol mit 1 g Chlor, in CCl_4 gelöst, wurde das Dichlormethionid als Öl gewonnen, welches beim Anteigen mit wenig Alkohol fest und am besten aus Äther umkrystallisiert wird, es schmilzt bei 109 bis 110°.

0,3075 g gaben 0,1483 AgCl.

	Ber. für $C_{17}H_{20}S_2O_4N_2Cl_2$	Gef.
Cl	15,55	15,84

Aus Na-Methylmethionid und Na-Äthylmethionid wurde durch Einwirkung von Brom bzw. Chlor Methyl- bzw. Äthylmethionid wieder gebildet und *nicht* Brom oder Chlor eingeführt.

Die Halogenmethionide sind nicht geeignet für Austauschung des Halogens gegen andere Atome oder Atomgruppen. Behandelt man z. B. Jodmethionid mit Na-

Digitized by Google

Acetessigester oder Na-Malonester, so wird Methionid gebildet: 20,3 g Jodmethionid, in 20 ccm Alkohol suspendiert, wurden mit einer Lösung von 7,28 g Malonester in 35 ccm Alkohol nebst der äquivalenten Menge Natrium gekocht; beim Erkalten schieden sich 14 g Methionid krystallinisch ab. Wahrscheinlich tauscht sich das Jod des Jodmethionids mit Wasserstoff des Malonesters aus. — Auch andere Versuche, das Jod des Jodmethionids zu ersetzen, z. B. durch NH_2-, NO_2- oder NO-Gruppen, durch OH-, OCH_3- oder $OCOCH_3$-Gruppen hatten nicht den erwarteten Erfolg, sondern entweder wird das Jodatom durch Wasserstoff ersetzt oder es tritt eine weitergehende Zerlegung des Moleküls ein, wofür die *Spaltung des Chlormethionids* beim Erhitzen mit Kaliumacetat und Eisessig ein Beispiel bietet:

4,15 g Chlormethionid wurden mit 1 g Kaliumacetat und 25 ccm Eisessig im Bombenrohr 4 Stunden auf 180 bis 200° erhitzt. Beim Erkalten zeigte sich eine Salzausscheidung, die wahrscheinlich aus Kaliumbisulfat bestand (versehentlich nicht sicher festgestellt). Auf Zusatz von Wasser schied sich aus der Eisessiglösung ein zweiter Körper ab, vom Schmelzp. 123—125° nach Umkrystallisieren aus Alkohol, welcher sich als *Chlormethylsulfonsäureäthylanilid*, $ClCH_2SO_2N(C_2H_5)C_6H_5$ erwies:

0,1335 g gaben 0,0820 AgCl.
0,1612 g „ 0,1630 SO_4Ba.
0,1796 g „ 10,1 ccm Stickgas bei 20° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{12}SO_2NCl$	Gef.		
Cl	15,03	15,19	—	—
S	13,73	—	13,90	—
N	6,06	—	—	6,30

Die essigsaure Mutterlauge hinterließ beim Eindampfen einen Rückstand, der aus Äther in Blättchen vom Schmelzp. 53,5° erhalten wurde und *Äthylacetanilid*, $CH_3CON(C_2H_5)C_6H_5$, war.

0,1648 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 18° und 760 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO$	Gef.
N	8,59	8,70

Digitized by Google

Aus diesen Spaltstücken ist auf einen Zerfall des Chlormethionids nach folgender Gleichung zu schließen:

$$ClCH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2 + KOCOCH_3 + H_2O \longrightarrow ClCH_2SO_2.N(C_2H_5)C_6H_5 + SO_4KH + CH_3CON(C_2H_5)C_6H_5.$$

IX. Spaltungen der Methionsäure und der Alkyl- und Acylmethionsäuren.

1. *Spaltung der Methionsäure.* Obschon die Methionsäure, besonders gegen Mineralsäuren bei hoher Temperatur, sehr beständig, jedenfalls viel beständiger als die strukturanaloge Malonsäure ist, tritt bei manchen ihrer Abkömmlinge in der Hitze doch eine analoge Spaltung, wie bei der Malonsäure ein. Dergleichen wurde zuerst bei der Darstellung des Methionsäurechlorids (s. oben) beobachtet, indem die bei ungenügendem PCl_5-Zusatz neben dem Methionsäurechlorid sich bildende Methionchloridsäure $ClSO_2.CH_2SO_3H$ bei der Destillation in SO_3 und Methylsulfochlorid:

$$ClSO_2.CH_2SO_3H \longrightarrow Cl.SO_2.CH_3 + SO_3$$

zerfällt.

Diese Beobachtung gab Veranlassung, das Verhalten der Methionsäure selber bei der Destillation zu untersuchen. Wird Methionsäure möglichst vollkommen getrocknet, schließlich unter Hochvakuum bei 140—160°, so gelingt im Hochvakuum die Destillation der Methionsäure großenteils ohne Zersetzung, gegen Ende der Destillation tritt aber doch ein Zerfall unter Abspaltung von SO_3 auf. Ein Zerfall unter Abspaltung von Schwefelsäure tritt aber in größerem Umfange dann ein, wenn man minder sorgfältig getrocknete Methionsäure, z. B. solche, welche noch 20 Proz. Wasser enthält, der Destillation unter 15—20 mm Druck unterwirft bei einer Badtemperatur von 220—270°. Die Temperatnr der destillierenden Dämpfe war 192—200°, die Destillation wurde unterbrochen, nachdem von 19 g der wasserhaltigen Säure 10 g abdestilliert waren.

Digitized by Google

Zusammensetzung des Destillates	des Kolbenrückstandes
2,2 g Wasser,	0,55 g Wasser,
0,6 g Methionsäure,	6,3 g Methionsäure,
3,7 g Schwefelsäure,	1,0 g Schwefelsäure,
3,5 g Methylsulfosäure,	1,0 g Methylsulfosäure,
	0,15 g Kohle.

Die Trennung der sauren Bestandteile gelingt leicht mittelst der Ba-Salze: SO_4Ba unlöslich in heißem Wasser $CH_2(SO_3)_2Ba$ unlöslich in kaltem Wasser, welches ein wenig Alkohol enthält, $(CH_3SO_3)_2Ba$ leicht löslich in kaltem Wasser. Die obigen Zahlen zeigen, daß der größere Teil der Methionsäure im Sinne der Gleichung

$$CH_2(SO_3H)_2 + H_2O = CH_3SO_3H + SO_4H_2$$

zerfallen ist. Der unverändert gebliebene Teil der Methionsäure kann natürlich noch weiter gespalten werden, so daß die Zerlegung nach obiger Gleichung vollkommen durchführbar wird.

2. *Spaltung der Methylmethionsäure.* Eine Lösung von 34 g Methylmethionsäure $CH_3CH(SO_3H)_2$ in 100 ccm Wasser wurde im Bombenrohr 4 Stunden lang auf 330° erhitzt: der Titer der Lösung nahm nicht zu, sondern ein wenig ab, wahrscheinlich infolge der Abgabe von Alkali aus dem Glase. Die Methylmethionsäure wurde also unter diesen Bedingungen durchaus nicht hydrolytisch gespalten. Erhitzt man aber Methylmethionsäure, welche etwa noch 10 Proz. Wasser enthält, so beginnt bereits bei 160° ein teilweiser Zerfall unter Dunkelfärbung der Flüssigkeit; bei der Badtemperatur 200° destilliert unter 16 mm Druck allmählich Schwefelsäure in die Vorlage. Der im Destillationskolben verbliebene Rückstand war z. T. verkohlt, er wurde mit Wasser aufgenommen, mit Bariumcarbonat neutralisiert, filtriert, eingeengt und die konzentrierte Ba-Salzlösung mit Alkohol gefällt. Das gefällte Salz enthielt 35,61 Proz. Ba, berechnet für $(CH_3CH_2SO_3)_2Ba + 2H_2O$ 35,04 Proz. Ba, für $CH_3CH(SO_3)_2Ba + 3H_2O$ 36,15 Proz. Ba, so daß also ein Gemisch von äthylsulfosaurem und äthylidendisulfo-

Digitized by Google

saurem Barium vorzuliegen scheint. Dieser Versuch zeigt, daß die Methylmethionsäure in ähnlicher Weise wie die Methionsäure hydrolytisch zerlegt wird; wahrscheinlich aber wirkt die abgespaltene Schwefelsäure bei der hohen Temperatur z. T. auf die gebildete Äthylsulfosäure verkohlend.

3. Spaltung des Dimethylmethionols und Dimethylmethionids durch Alkalien.

a) 16,7 g *Dimethylmethionid* wurden im Autoklaven mit 100 ccm einer 5prozentigen Lösung von Natrium in Methylalkohol 7 Stunden auf 150—160° erhitzt. Im Autoklaven hatte sich ein weißes Pulver nebst einigen Krystallnadeln ausgeschieden im Gewicht von 6,9 g. Diese Abscheidung bestand zu 80 Proz. aus Natriumsulfit, über die Natur der organischen Beimengung herrscht noch Unklarheit. Die methylalkoholische Lösung gibt beim Eingießen in viel Äther einen voluminösen Niederschlag, der am besten durch Absitzen, Abschleudern und Dekantieren abgesondert wird, im Gewicht von 5,5 g. Diese Substanz ist *oxyisopropylsulfosaures Natrium*, in Alkohol ziemlich leicht, in Äther schwer lösliches, krystallinisches weißes Pulver:

0,1493 g gaben 0,0619 SO_4Na_2.
0,1609 g „ 0,2337 SO_4Ba.

	Ber. für $C_3H_7O_4SNa$	Gef.	
Na	14,20	13,44	—
S	19,75	—	19,95

Die alkoholisch-ätherische Mutterlauge hinterläßt beim Eindampfen Äthylanilin, welches durch Auflösen in trocknem Äther und Ausfällen mit HCl als Chlorhydrat bestimmt wurde; letzteres zeigte den bekannten Schmelzpunkt 175°, die Menge entsprach annähernd der nach der Gleichung

$$(CH_3)_2C[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2 + 3\,NaOH$$
$$= SO_3Na_2 + (CH_3)_2C\langle^{OH}_{SO_3Na} + 2\,NH(C_2H_5)C_6H_5 \cdot$$

berechneten.

Digitized by Google

b) 7,12 g *Dimethylmethionol* (20 Millimol) wurden im Einschmelzrohr mit einer Lösung von 2,3 g Natrium (100 Milliatom) in 25 ccm reinem Methylalkohol 6 Stunden auf 140—145° erhitzt; es schieden sich 1,4 g Natriumsulfit SO_3Na_2 aus. In das alkoholische (noch etwas trübe) Filtrat wurde zur Fällung des als Phenolat gelösten Natriums feuchte Kohlensäure geleitet und die vom Natriumcarbonat (nebst weiteren Mengen Natriumsulfit) abfiltrierte Lösung in viel Äther gegossen, wodurch 2,9 g α-oxyisopropylsulfosaures Natrium gefällt wurden. Aus der ätherisch-alkoholischen Mutterlauge wurden 2 g Phenol erhalten, welche als Tribromphenol bestimmt wurden: Demnach entspricht die Spaltung der Gleichung

$$(CH_3)_2C(SO_2OC_6H_5)_2 + 5\,NaOCH_3 \rightarrow$$
$$(CH_3)_2C{<}^{OH}_{SO_3Na} + SO_3Na_2 + 2\,C_6H_5ONa\ .$$

c) 3,84 g Dimethyl-p-kresomethionol $(CH_3)_2C(SO_2O\,C_6H_4[4]CH_3)_2$ wurden mit einer Lösung von 1,2 g Natrium in 30 ccm Äthylalkohol 6 Stunden im Einschmelzrohr auf 165° erhitzt. Die Aufarbeitung der mit Natriumsulfit durchsetzten alkoholischen Lösung geschah wie oben, nur mit dem Unterschiede, daß die alkoholische Lösung vor dem Eingießen in Äther etwas eingeengt wurde. Erhalten wurden 1,4 g nicht ganz reines Natriumsulfit (Theorie 1,26 g), 1,65 g oxyisopropylsulfosaures Natrium (Schwefelgehalt gefunden 19,66 Proz., berechnet 19,75 Proz.) und 2,15 g p-Kresol, so daß sich auch hier Spaltung nach gleichem Schema wie oben ergab.

d) 3,8 g Dimethyl-p-kresomethionol wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und mit einer Aufschlämmung von 7,5 g fein gepulvertem Barythydrat in 10 ccm Wasser versetzt und im Einschmelzrohr etwa 10 Stunden auf 160—170° erhitzt. Der nach dieser Zeit ausgeschiedene Niederschlag von 2,2 g, welcher im wesentlichen aus Bariumsulfit bestand, wurde mehrfach mit Alkohol ausgekocht, die vereinigten wäßrig-alkoholischen Filtrate zur Fällung überschüssigen Baryts usw. mit CO_2 gesättigt, das Fil-

Digitized by Google

trat zur Verjagung des abgespaltenen p-Kresols unter mehrfachem Zusatz von Wasser eingedampft. Der weiße pulvrige Rückstand löste sich in Alkohol und wurde aus dieser Lösung durch Äther gefällt; die Analyse ergab daß *α-oxyisopropylsulfosaures Barium* $\left[(CH_3)_2C\begin{matrix}OH\\SO_3\end{matrix}\right]_2Ba$ vorlag:

0,1672 g (im Vakuum bei 100° getrocknet) gaben 0,1857 SO_4Ba.

	Ber. für $C_6H_{14}S_2O_8Ba$	Gef.
S	15,49	15,25

Die Spaltung mit Baryt verläuft also ebenso wie mit Natriumalkoholat.

Zur weiteren Charakterisierung des oxyisopropylsulfosauren Natriums wurde dieses mittelst Phosphorpentachlorid chloriert: 6 g oxyisopropylsulfosaures Natrium wurden mit 17 g PCl_5 vermischt und zunächst auf dem Wasserbade, dann im Ölbade auf 110—120° erwärmt. Die größtenteils verflüssigte Mischung wurde nach Filtration unter vermindertem Druck fraktioniert, nach Entfernung der Phosphorchloride stieg das Thermometer langsam, bei 90—95° unter 20 mm Druck destillierte eine hellgelbliche Flüssigkeit; diese wurde analysiert.

0,2520 g gaben 0,2713 ClAg.
0,2838 g „ 0,3068 ClAg.
Gef. Cl 26,55 26,73 Proz.

Von den in Betracht kommenden Sulfosäurechloriden $(CH_3)_2C\begin{matrix}OH\\SO_2Cl\end{matrix}$, $(CH_3)_2C\begin{matrix}Cl\\SO_2Cl\end{matrix}$, $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C.SO_2Cl$ kommt das letzte, also *Isopropenylsulfonsäurechlorid*, welches 25,27 Proz. Cl verlangt, den gefundenen Zahlen am nächsten. Das weitere Studium der Umsetzungen des erhaltenen Chlorids ist noch nicht abgeschlossen worden, so daß diese Frage vorläufig noch offen bleibt.

4. Spaltungen der Acylmethionole und Acylmethionide.

A. Alkalische Spaltungen.

a) 0,8 g *Benzoylmethionol*, $C_6H_5COCH(SO_2OC_6H_5)_2$, wurden mit 1,5 ccm einer etwa 16prozentigen Kalilauge

Digitized by Google

mehrere Stunden am Rückflußkühler im Ölbade auf über 100° erhitzt; nach Ausfällen mit verdünnter Salzsäure wurden 0,7 g Benzoylmethionol unverändert zurückgewonnen (Schmelzp. 93—94°). Spaltung trat also *nicht* ein.

b) 1 g *Formylmethionid*, $OCH.CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$, wurde mit 5 ccm 2n-Natronlauge 4 Stunden gekocht; nach Zusatz von Salzsäure wurden 0,9 g Formylmethionid, Schmelzp. 113—114°, zurückgewonnen, also war auch hier *keine* Spaltung eingetreten.

c) 2 g *Acetylmethionid*, $CH_3CO.CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$, wurden mit 6 ccm 2n-wäßrig-alkoholischer Natronlauge mehrere Stunden gekocht; beim Ausfällen mit Salzsäure konnten 1,85 g reines Acetylmethionid regeneriert werden, also war wiederum *keine* Spaltung eingetreten.

d) 1,5 g *Benzoylmethionid*, $C_6H_5COCH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$, wurden mit 8 ccm 12,5prozentiger wäßrig-alkoholischer Lauge 4 Stunden gekocht; auch hier wurde das gesamte *Benzoylmethionid unverändert* zurückgenommen.

e) 3 g *Benzoylmethionid* wurden in 15 ccm Alkohol gelöst und 3 g Natrium in Portionen so zugefügt, daß die Lösung im Sieden blieb. Nach Beendigung der Reaktion wurde mit verdünnter Salzsäure genau neutralisiert, dabei fiel 1 g Methionid $CH_2[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$ krystallinisch aus und 0,5 g davon konnten mit Benzol ausgeschüttelt werden. Die neutrale, bzw. schwach alkalische Mutterlauge gab beim Übersäuern 0,9 g Benzoylmethionid unverändert zurück. Etwa 65 Proz. des Benzoylmethionids waren danach bei diesem Versuch gespalten worden, diese Zerlegung ist aber wahrscheinlich durch vorhergehende Reduktion des Benzoylmethionids zu *Oxybenzylmethionid* $C_6H_5CH(OH)CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$ zu erklären, das leicht in Benzaldehyd und Methionid zerfällt.

f) 5,3 g *Acetylsalicylmethionid*, $CH_3CO.OC_6H_4CO.CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$, wurden mit 20 ccm n-Natronlauge erwärmt, es entstand zunächst eine gelbe Lösung, nach kurzer Zeit schied sich ein Öl aus, welches beim Verreiben mit etwas Alkohol erstarrte und sich als Methionid erwies,

Digitized by Google

Schmelzp. 113°, Ausbeute 3 g. Aus der wäßrigen Lösung wurden mittelst Salzsäure 1,4 g Salicylsäure, Schmelzpunkt 153°, ausgefällt, mithin war glatter *Zerfall* im Sinn der Gleichung.

$$CH_3CO.OC_6H_4CO.CH(SO_2NR_2)_2 + 2\,NaOH = CH_3COONa + HO.C_6H_4COONa + CH_2(SO_2NR_2)_2$$

erfolgt.

g) 2 g *Carboxäthylmethionid*, $C_2H_5OCO.CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$, wurden mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge 2 Stunden gekocht, wobei sich 0,6 g Methionid abschieden, aus der alkalischen Mutterlauge 1,3 g Carboxäthylmethionid unverändert wiederzugewinnen waren.

Bei einen zweiten Versuch wurden 1,1 g Carboxäthylmethionid in Alkohol gelöst, mit 0,86 g Baryt in wäßriger Lösung versetzt und 8 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit war die Hälfte des angewandten Baryts, also 1 Mol, neutralisiert und wahrscheinlich das Ba-Salz des Carboxylmethionids $Ba[O_2C.CH(SO_2NR_2)_2]_2$ gebildet; auf Zusatz überschüssiger konz. Salzsäure entwickelte sich CO_2 und es fielen 0,8 g Methionid aus, indem offenbar die freie Methionidcarbonsäure leicht in CO_2 und Methionid zerfällt:

$$(R_2N.SO_2)_2CH.COOH \rightarrow CO_2 + (R_2NSO_2)_2CH_2.$$

h) 0,35 g *Äthoxalylmethionid*, $C_2H_5OCO.CO.CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$, in wenig Alkohol gelöst, wurden mit 15 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge kurze Zeit gekocht. Es zeigte sich, daß 90 Proz. des Äthoxalylmethionids in Methionid und Oxalsäure gespalten waren. Schon beim Stehen der alkalischen Lösung des Äthoxalylmethionids bei gewöhnlicher Temperatur tritt Spaltung nach der Gleichung

$$(R_2NSO_2)_2CH.COCO_2C_2H_5 + 2\,NaOH = (R_2NSO_2)_2CH_2 + NaOCO.CO.ONa + C_2H_5OH$$

ein; nach 24stündigem Stehen waren 70 Proz. des Produktes in diesem Sinne zerlegt.

B. Saure Spaltungen.

a) 3 g *Formylmethionid*, $O{:}CH.CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$, wurden mit 15 ccm rauchender Salzsäure 8 Stunden im

Digitized by Google

Einschmelzrohr auf 100° erhitzt. Nach Abfiltrieren von 0,6 g unveränderten Formylmethionids wurde die in der Lösung enthaltende Schwefelsäure mit Bariumchlorid ausgefällt, es wurden 0,56 g SO_4Ba erhalten, berechnet 0,57 g für die Gleichung

$$O{:}CH.CH(SO_2NR_2)_2 + 3H_2O = O{:}CH.CH_2SO_3H + SO_4H_2 + 2NHR_2.$$

Aus der salzsauren Lösung wurde der größte Teil des HCl als Bleichlorid, überschüssiges Blei des Fällungsmittels mit H_2S ausgefällt. Der Rest der Chlorionen wurde mittelst Silbermethionat herausgeschafft, die nunmehr chlorfreie Lösung mit Baryt übersättigt und aus dem Niederschlag das Äthylanilin mit Äther extrahiert (erhalten 1,1 g Äthylanilin, berechnet 1,9 g). Nach Ausfällung überschüssigen Baryts aus der wäßrigen Lösung mittelst Kohlensäure wurde die klare Lösung zur Trockne verdampft, der Verdampfungsrückstand (2,4 g), durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt, stellte ein weißes Krystallpulver dar, dessen Analyse auf die Formel eines Ba-Salzes der Acetaldehydmonosulfosäure $(O{:}CH.CH_2.SO_3)_2Ba + H_2O$ stimmende Werte ergeben:

0,1847 g gaben 0,1085 SO_4Ba.
0,1976 g „ 0,1155 SO_4Ba.
0,2465 g „ 0,1058 CO_2 und 0,0505 H_2O.

	Ber. für $C_4H_8O_9S_2Ba$		Gef.	
Ba	34,16	34,58	34,49	—
C	11,96	—	—	11,71
H	1,99	—	—	2,29

b) 37,5 g *acetaldehyddisulfosaures* (*formylmethionsaures*) *Barium* (100 Millimol), aus Acetylen und rauchender Schwefelsäure hergestellt, wurden mit 19,6 g Schwefelsäure (200 Millimol) in 20prozentiger Lösung umgesetzt und nach Absaugen des Bariumsulfats 5 Stunden lang im Einschmelzrohr auf 120° erhitzt. Die Flüssigkeit enthielt nun keine Acetaldehyddisulfosäure mehr, welche bekanntlich durch ihr schwer lösliches basisches Ba-Salz

Digitized by Google

charakterisiert ist, der Schwefelsäuregehalt der Flüssigkeit hatte um so viel zugenommen, als sich für 80 Proz. einer Umsetzung im Sinn der Gleichung.

$$O{:}CH.CH(SO_3H)_2 + H_2O = O{:}CH.CH_2(SO_3H) + SO_4H_2$$

berechnet. Aber ein beträchtlicher Teil der Säure zerfällt jedenfalls nicht in diesem Sinne, da aus der Lösung auch Methionsäure mittelst ihres in kaltem Wasser schwer löslichen Ba-Salzes isoliert werden konnte, es ist vielmehr anzunehmen, daß folgende drei hydrolytischen Prozesse nebeneinander verlaufen:

$$\begin{aligned} O{:}CH.CH(SO_3H)_2 &+ H_2O = O{:}CH.CH_2SO_3H + SO_4H_2, \\ O{:}CH.CH(SO_3H)_2 &+ 2H_2O = O{:}CH.CH_3 + 2SO_4H_2, \\ O{:}CH.CH(SO_3H)_2 &+ H_2O = O{:}CH.OH + CH_2(SO_3H)_2. \end{aligned}$$

Die Hydrolyse der Acetaldehyddisulfosäure oder Formylmethionsäure selber ist also von der des Formylmethionids auch in saurer Lösung verschieden.

c) 5 g *Benzoylmethionid*, $C_6H_5CO.CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$, wurden mit 15 ccm rauchender Salzsäure 90 Minuten im Einschmelzrohr auf 140—150° erhitzt, wobei die Substanz sich auflöste. Die Lösung wurde verdünnt, von einer entstehenden Trübung abfiltriert, durch Destillieren im Vakuum der größte Teil der Salzsäure entfernt, mit Baryt alkalisch gemacht, ausgeäthert; die ätherische Lösung wurde getrocknet und mit HCl gefällt, dadurch wurden 2,9 g Äthylanilinchlorhydrat isoliert. Die Barytfällung ergab nach Auskochen mit Salzsäure 2,3 g Bariumsulfat. Die filtrierte wäßrige Lösung wurde eingedampft und ergab 4 g eines Bariumsalzes, das in wenig heißem Wasser gelöst und mit Alkohol versetzt, in der Kälte zu einem strahlig krystallinischen Magma erstarrte. Das abgesogene Bariumsalz ist nach dem Trocknen im Exsiccator wasserfrei und erweist sich als *phenacylmonosulfosaures Barium* $(C_6H_5COCH_2.SO_3)_2Ba$.

0,2724 g gaben 0,3564 CO_2 und 0,0692 H_2O.
0,2274 g „ 0,0994 SO_4Ba.
0,2854 g „ 0,5708 SO_4Ba.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_8S_2Ba$	Gef.		
C	35,83	35,68	—	—
H	2,62	2,84	—	—
Ba	25,66	—	25,73	—
S	11,96	—	—	11,80

d) 5,3 g *o-Nitrobenzoylmethionid*, $NO_2[2]C_6H_4CO.CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$, wurden mit 15 ccm rauchender Salzsäure 3 Stunden auf 140° erhitzt. Die klare Flüssigkeit gab auf Zusatz von Wasser eine sirupöse Fällung (1,7 g), welche wahrscheinlich unverändertes, aber verunreinigtes o-Nitrobenzoylmethionid darstellte. Aus dem klaren Filtrat wurden in der oben geschilderten Weise 1,5 g Bariumsulfat und 2 g Äthylanilinchlorhydrat erhalten. Aus der von Schwefelsäure und Äthylanilin befreiten Lösung konnte 1 g *o-nitrophenacylsulfosaures Barium*, $[NO_2[2]C_6H_4CO.CH_2SO_3]_2Ba$, isoliert werden, das aus 50 prozentigem Alkohol umkrystallisiert und analysiert wurde.

0,2029 g gaben 0,0748 SO_4Ba.
0,2167 g „ 0,1668 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{16}H_{12}S_2O_{12}N_2Ba$	Gef.	
S	10,22	10,56	—
Ba	21,90	—	21,70

e) 10,88 g *Acetylsalicylmethionid*, $CH_3COO[2]C_6H_4CO.CH[SO_2N(C_2H_5)C_6H_5]_2$, mit 50 ccm rauchender Salzsäure 5 Stunden erhitzt, gab neben 2,5 g unverändertem Acetylsalicylmethionid 3,86 g Bariumsulfat, 4,1 g Äthylanilinchlorhydrat und 2,5 g *o-oxyphenacylsulfosaures Barium*, $(HO[2]C_6H_4CO.CH_2SO_3)_2Ba$.

0,3934 g gaben 0,1638 SO_4Ba.
0,1574 g „ 0,1302 SO_4Ba.

	Ber. für $C_{16}H_{14}S_2O_{10}Ba$	Gef.	
S	11,29	11,34	—
Ba	24,21	—	24,37

Also tritt auch in diesem Fall analoge Säurespaltung ein wie in den andern Fällen, und zwar der Gleichung

$$CH_3CO.OC_6H_4CO.CH(SO_2NR_2)_2 + 4H_2O = CH_3COOH + HOC_6H_4COCH_2SO_3H + SO_4H_2 + 2NHR_2$$

entsprechend.

Digitized by Google

Kurz zusammengefaßt sind die Ergebnisse vorstehender Arbeit die folgenden:

1. Das nach Berthelots Angaben aus Acetylen und rauchender Schwefelsäure entstehende Substanzgemisch liefert bei der Alkalischmelze Phenol nur in äußerst geringer Menge. Das Produkt, durch dessen Kondensation das Phenol bei der Alkalischmelze entsteht, ist wahrscheinlich Vinyl- oder Äthylidenmethionsäure $CH_3CH{:}C(SO_3H)_2$, welche aus den alkalischen Spaltungsprodukten des erwähnten Substanzgemisches isoliert werden konnte.

2. Bei geeigneter Arbeitsweise erhält man durch alkalische Aufarbeitung der Einwirkungsprodukte von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure Methionsäure $CH_2{<}^{SO_3H}_{SO_3H}$ auch in großem Maßstabe in so guter Ausbeute, daß diese Säure das Ausgangsprodukt für die Darstellung einer großen Zahl neuer Substanzen werden konnte.

3. Die Methionsäure läßt sich unter geeigneten Bedingungen leicht in früher vergeblich gesuchte Derivate: Alkylester, Chlorid, Arylester, Amide und Anilide umwandeln.

4. Das Methionsäurechlorid tritt in 2 Modifikationen vom Schmelzpunkt + 8° und + 37° auf; neben größtenteils normalen, zeigt es einige anomale Umsetzungsreaktionen, welche vielleicht auf einen Zerfall des Methionsäurechlorids in $CH_2{=}SO_2$ und SO_2Cl_2 zurückzuführen sind.

5. Die Arylester der Methionsäure, *Methionole* genannt, welche im Gegensatz zu den Alkylestern schwer verseiflich sind, lösen sich in wäßrigen Alkalien zu Methionolsalzen; diese ähneln den Phenolalkalisalzen, und die Methionole stehen auch in ihren desinfizierenden Eigenschaften den Phenolen nahe.

6. Die Alkylanilide der Methionsäure, *Methionide* genannt, lösen sich *nicht* in wäßrigen Alkalien; sie bilden

Digitized by Google

jedoch in Benzol leicht lösliche Metallverbindungen, die aber durch Wasser und Alkohol im Unterschied zu den Methionolsalzen sofort zerlegt werden.

7. Die Methionole und Methionide eignen sich ähnlich den Malonsäurederivaten zu Synthesen, eine Alkylgruppe ist in das Methylen dieser Körper leicht einführbar, auch läßt sich neben eine schon eingetretene Methylgruppe noch eine zweite Alkylgruppe einführen, zwei höhere Alkylgruppen aber finden nebeneinander nicht Platz.

8. Sehr leicht sind auch Acylgruppen und Halogene in Methionol und Methionid einführbar, eine große Zahl von Acylmethioniden wurde hergestellt.

9. Hydrolytische Spaltung der Methionsäure und der Monalkylmethionsäuren findet erst bei hoher Temperatur bei Gegenwart von wenig Wasser statt, indem eine SO_3-Gruppe als Schwefelsäure abgespalten wird.

10. Dimethylmethionole und Dimethylmethionide spalten beim Erhitzen mit Alkalien glatt und schon bei verhältnismäßig niederer Temperatur eine SO_2-Gruppe als Alkalisulfit ab, und es bildet sich α-Oxyisopropylsulfosäure, nicht identisch mit Acetonbisulfit.

11. Acylmethionide, sowie auch Acylmethionole, sind gegen Alkalien beständig, wenn der Acylrest nicht noch an sich einer Einwirkung von Alkali zugänglich ist; ist letzteres der Fall, so werden solche Acylmethionide durch Alkali leicht gespalten unter Rückbildung von Methionid.

12. Durch Mineralsäuren werden die Acylmethionide in Schwefelsäure und β-Ketomonosulfosäuren gespalten.

Digitized by Google

Nachtragsnotiz über die Kondensation des Vinyldiacetonamins mit Benzaldehyden;

von *C. Harries.*

Es ist in der Arbeit von Herbert Thoerl[1]) vergessen worden mitzuteilen, daß schon H. Pauly und O. K. Richter über die Kondensation der cyclischen Acetonbasen mit Benzaldehyd[2]) gearbeitet haben. Ihre Resultate stimmen prinzipiell mit den unsrigen überein; im einzelnen sind verschiedene Abweichungen vorhanden, die sich daraus ergeben, daß nicht dieselben Bedingungen eingehalten wurden.

[1]) Diese Annalen 417, 189 (1918).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 464 (1908).

(Geschlossen den 31. März 1919.)

Digitized by Google

Über Indophenole und Indamine II;[1]

von *Gustav Heller.*

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.]

(Eingelaufen am 26. Dezember 1918.)

Spaltung der Indophenole und Indamine mit verdünnten Säuren.

Die Angaben der Literatur über das Verhalten der Indophenole gegen verdünnte Säuren stimmen darin überein, daß eine Wasseraddition stattfindet, wodurch einerseits ein Chinon, andrerseits eine p-Aminoverbindung gebildet wird, entsprechend dem Schema

$$O{=}R{=}N{-}R{-}OH + H_2O = O{=}R{=}O + NH_2{-}R{-}OH.$$

So fand Möhlau[2]), daß Dibromchinonphenolimid beim Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure sich in Chinon und Dibrom-p-amidophenol spaltet. Er nimmt an, daß sich primär Dibromchinonimid und Hydrochinon bildet, welches sich dann in Chinon und Dibromamidophenol umsetzt. Für das α-Naphtholblau findet derselbe Forscher[3]), daß beim Übergießen mit Salzsäure zunächst Lösung und dann sehr bald Spaltung unter Bildung von α-Naphthochinon und Dimethyl-p-phenylendiamin stattfindet. In analoger Weise liefert Phenolblau[4]) mit Salzsäure Benzochinon und Dimethyl-p-phenylendiamin.

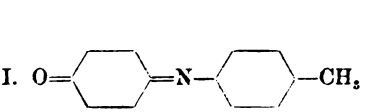
Bei der Spaltung des einfachsten Indophenols nun, welches sich in krystallisiertem Zustande hat darstellen lassen, wie früher beschrieben wurde[5]), zeigte sich, daß man durch Erhitzen mit verdünnten Säuren ebenfalls

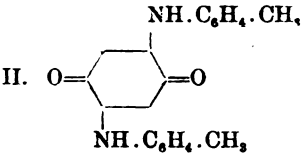
[1]) Erste Abhandlung diese Annalen **392**, 16 (1912).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2847 (1883).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2852 (1883).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 2853 (1883); ebenda **18**, 2915 (1885).
[5]) Diese Annalen **392**, 26 (1912).

Digitized by Google

Chinon erhalten kann, daß aber beim Stehenlassen des Farbstoffs in saurer Lösung eine andere Reaktion eintritt, bei der hauptsächlich Hydrochinon und eine schwer lösliche Substanz entsteht, deren Untersuchung damals aufgeschoben wurde.

Es fand sich bei der Fortsetzung der Versuche, daß das von Bandrowski dargestellte p-Tolylchinonimid (I) beim Stehen von Säuren ebenfalls in der Weise zerlegt wurde,



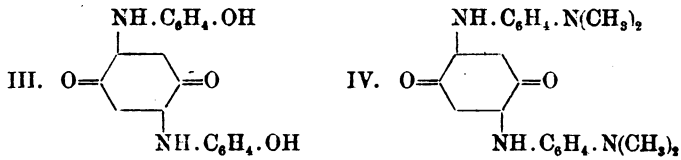


daß einerseits Hydrochinon sich bildete und ferner eine Substanz, die dem zweiten Spaltungsprodukt des Indophenols analog erschien, sich leichter rein darstellen ließ, die Bruttoformel $C_{20}H_{18}O_2N_2$ besaß und sich als Chinon-p-toluidid (II) erwies. Die Verbindung ließ sich leicht aus Chinon und p-Toluidin erhalten[1]) und erwies sich identisch mit dem Spaltungsprodukt der Bandrowskischen Base. Da nun Chinon-p-toluidid sich nach folgender Gleichung bildet: $3C_6H_4O_2 + 2C_7H_7.NH_2 = C_{20}H_{18}O_2N_2 + 2C_6H_4(OH)_2$, so war damit erwiesen, daß p-Tolylchinonimid dieselbe Spaltung erlitten hatte, wie sie bisher für die Indophenole angegeben war, nämlich in Chinon und p-Toluidin, die dann sekundär in dem der angeführten Gleichung entsprechenden Sinne aufeinander eingewirkt hatten. Demnach lag die Vermutung nahe, daß das Spaltungsprodukt des einfachsteu Indophenols in der Weise entstanden gedacht werden kann, daß sich primär Chinon und p-Amidophenol bilden, die dann sekundär unter Bildung eines Di(-p-oxyanilido-)chinons III aufein-

[1]) Die Substanz ist schon in der Dissertation von Siegfried Skraup, Halle a. S., H. John, 1918, beschrieben und kürzlich von H. und W. Suida dargestellt worden. Diese Annalen **416**, 129 (1918).

Digitized by Google

ander einwirken. Der Versuch bestätigte, daß bei der



Wechselwirkung von Chinon auf p-Amidophenol dieselbe Substanz entstand.[1]) Das aus Phenol und p-Aminodimethylanilin entstehende Phenolblau sollte demnach bei der Spaltung Di(-p-dimethylaminoanilino-)chinon IV liefern. Die Substanz ließ sich aus Chinon und p-Aminodimethylanilin leicht erhalten; es ergab sich aber, daß bei der Zersetzung des Farbstoffs die beiden Dimethylaminogruppen gegen Hydroxyl ausgetauscht werden und demnach das vorhin erwähnte Spaltungsprodukt des einfachsten Indophenols sich bildet. Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, daß der Ersatz basischer Gruppen gegen Hydroxyl meines Wissens nirgends so leicht erfolgt, wie bei den Indophenolen. Wird doch nach Möhlau[2]) durch Oxydation von α-Naphthylamin mit Aminodimethylanilin Naphtholblau gebildet, wobei die Aminogruppe gegen Hydroxyl ausgetauscht wird.

Es wurde auch das leicht krystallisierende Di(-p-oxyanilino-)toluchinon durch Einwirkung von p-Aminophenol auf Toluchinon dargestellt, um es mit den entsprechenden Spaltungsprodukten der methylierten Indophenole zu vergleichen, doch verlief die Reaktion bei letzteren zu wenig glatt. Toluchinon und p-Aminodimethylanilin gaben kein krystallisiertes Produkt.

Was das Verhalten der Indamine gegen verdünnte Säuren betrifft, so liegen bisher nur Mitteilungen von Nietzki[3]) vor, „wonach die Lösung des Bindschedlerschen Grüns durch Säuren in ein schmutziges Violett umgeändert wird. Erhitzt man die saure Lösung,

[1]) Vgl. Zincke u. Hebebrand, diese Annalen **226**, 70 (1884).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 2916 (1885).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 473 (1883); **17**, 224 (1884).

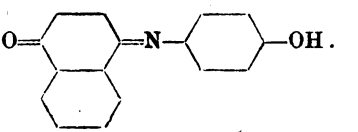
Digitized by Google

so wird sie unter starker Chinonbildung entfärbt. Beim Übersättigen mit Natronlauge entwickelt sich reichlich Dimethylamin.“ Die Reaktion verläuft auch bei Zimmertemperatur recht kompliziert. Außer den erwähnten Spaltungsprodukten entstand Tetramethylbenzidin. Da letzteres aus Dimethylanilin mit verschiedenen Oxydationsmitteln entsteht, so dürfte die Bildung desselben auf die Oxydationswirkung des Chinons zurückzuführen sein.

Das schwarze Einwirkungsprodukt von verdünnter Säure auf 3-Oxyindamin konnte wegen seiner Unlöslichkeit nicht näher untersucht werden.

Neue Indophenole.

Die Methode, welche das einfachste Indophenol darzustellen gestattet hat, Oxydation mit Natriumhypochlorit bei -10^0, lieferte bei Anwendung von α-Naphthol und p-Amidophenol das noch unbekannte α-Naphtholindophenol V. Es krystallisiert nicht und gab bei Einwirkung von Anilin zwei isomere Monoanilide.

V. 

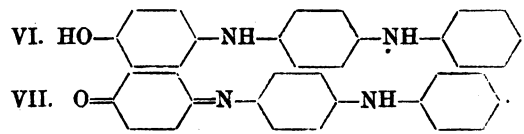
Die umgekehrte Kombination, die Zusammenlegung von 1,4-Aminonaphthol mit Phenol gelang unter diesen Bedingungen nicht, dagegen wohl die Vereinigung von 1,4-Aminonaphthol mit α-Naphthol. Doch war das erhaltene Produkt nicht krystallisierbar und wurde deshalb nicht näher untersucht.

Ferner wurden die Indophenole aus Guajacol und m-Chlorphenol dargestellt und durch Derivate näher charakterisiert.

Es gelingt außerdem Indophenole aus den zugrunde liegenden Leukobasen durch Oxydation mit Quecksilberoxyd darzustellen, also in der Weise, wie Bandrowski bei der Herstellung der Arylchinonimide vorgegangen ist. Man kann so noch kompliziertere Indophenole ge-

Digitized by Google

winnen. Durch Kondensation von p-Aminodiphenylamin mit Hydrochinon vermittelst Chlorzink ließ sich in guter Ausbeute p-Oxydiphenyl-p-phenylendiamin (VI) erhalten.



Die Substanz gibt beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd in Benzol den Farbstoff VII in reinem Zustande. Er zeigt Tautomerie, da er von Alkali allmählich gelöst wird.

Die Versuche sind mit den Herren Dr. Siegfried Skraup und A. M. Ruhtenberg vor Kriegsbeginn ausgeführt worden und konnten später nicht wieder aufgenommen werden.

Oxydationsversuche von Aniliden.

Besonders eingehend wurde Chinonanilid sowie das von Knapp und Schultz[1]) aus Chloranil hergestellte Chloranilanilid in bezug auf Überführbarkeit in Anile geprüft, doch blieben die Substanzen bei allen Versuchen im wesentlichen unverändert, so bei der Einwirkung von Chromtrioxyd in Eisessig, von Quecksilberoxyd in Benzol und anderen Agenzien.

Chinon-di-p-toluidid. (II.)

Die Substanz bildet sich beim Versetzen einer Lösung von 1,5 g Chinon in 15 ccm Alkohol und 30 ccm Äther mit 3 g p-Toluidin in 30 ccm Äther. Die Flüssigkeit färbt sich sofort dunkelbraunrot und scheidet nach einiger Zeit das Toluidid als rotbraunen, krystallinischen Niederschlag ab. Die Substanz ist in etwa 400 Teilen heißen Eisessigs und 150 Teilen Xylol in der Hitze löslich und krystallisiert in sehr feinen hellbraunen Nädelchen, die sich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter

[1]) Diese Annalen 210, 187 (1881).

Digitized by Google

Farbe lösen. Chinondianilid dagegen mit kirschroter Farbe. In verdünnten Säuren ist sie unlöslich.

0,1347 g gaben 9,47 ccm Stickgas bei 14° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{18}O_2N_2$	Gef.
N	8,80	8,31

Auch diese Verbindung konnte nicht in ein Anil übergeführt werden.

p-Tolylchinonimid. (I.)

Die Darstellung der Substanz nach Bandrowski[1]), sowie des Ausgangskörpers, des p-Oxy-p-methyldiphenylamins (p-Oxyphenyl-p-tolylamin) nach Hatschek und Zega[2]) gestattet einige Verbesserungen.

13 g p-Toluidin wurden mit 20 g Hydrochinon und 2 g Chlorzink fein gepulvert und gemischt, im offenen Kölbchen in ein auf 200° vorgeheiztes Ölbad gebracht und $1^1/_2$ Stunden auf 180° erhitzt. Das Gefäß wird mit einem Uhrglas bedeckt, an dem sich Wasser kondensiert, welches von Zeit zu Zeit entfernt wird, während der Hals des Kolbens als Rückflußkühler für die Base dient. Die Reaktionsmasse wird mit 150 ccm Wasser und etwa 20 ccm 10 n-HCl so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis der größte Teil der Substanz in Lösung gegangen ist und der Rückstand als feines Pulver abgeschieden ist. Nach dem Filtrieren wird mit überschüssiger Natriumacetatlösung versetzt und der ausgefallene Niederschlag aus 50prozentiger Essigsäure umkrystallisiert. Man erhält so die Verbindung in einer Ausbeute von 8,1 g = 33,5 Proz. der Theorie. Sie ist zur weiteren Oxydation genügend rein.

Man löst dann einen Teil der Leukoverbindung in 9 Teilen heißen Benzols und erhitzt mit 2,5—3 Teilen gelben Quecksilberoxyds $^1/_2$ Stunde zum Sieden; das Filtrat wird stark eingedampft, worauf sich p-Tolylchinonimid abscheidet, welches aus der 7—8fachen Menge

[1]) Monatsh. d. Chem. 2, 135 (1888).

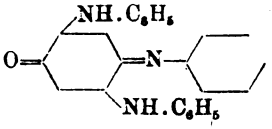
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 33, 224 (1886).

Digitized by Google

Ligroin umkrystallisiert wird. Die reine Substanz schmilzt bei 84—85° (Bandrowski 70°) und löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe.

In ganz gleicher Weise kann aus 6 Tln. Anilin, 10 Tln. Hydrochinon und 1 Tl. Chlorzink durch Erhitzen auf 180 bis 185° p-Oxydiphenylamin dargestellt und dieses durch Oxydation mit Quecksilberoxyd in Chinonphenylimid übergeführt werden.

Dianilinochinonphenylimid,



Ein Teil Chinonphenylimid wird in Alkohol gelöst und mit einem Teil Anilin in Alkohol und wenig Eisessig versetzt, worauf nach kurzer Zeit die Abscheidung erfolgt. Die Substanz krystallisiert aus viel heißem Alkohol, schmilzt bei 202—203° und ist leicht löslich in Aceton und Benzol. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und läßt sich nicht oxydieren.

0,0972 g gaben 9,55 ccm Stickgas bei 18,5° und 760 mm Druck

	Ber. für $C_{24}H_{19}ON_3$	Gef.
N	11,51	11,23

Dianilinochinon-p-tolylimid.

p-Tolylchinonimid wird in 10 Tln. Alkohol unter gelindem Erwärmen gelöst und mit alkoholisch essigsaurem Anilin versetzt; die erhaltene Substanz wird aus Alkohol krystallisiert. Die Ausbeute ist theoretisch. Die Verbindung schmilzt bei 214°, bildet rotbraune, seidenglänzende Blättchen und ist reichlich löslich in Eisessig und Benzol. Die in Alkohol verteilte Substanz wird durch Zinkstaub und Eisessig leicht reduziert, doch findet an der Luft wieder Oxydation statt. Eine Überführung in Anil ließ sich nicht durchführen. *Es ergibt sich demnach, daß nur die Anilide von eigentlichen Indophenolen zu Anilen oxydiert werden können.*

Digitized by Google

0,1073 g gaben 10,0 ccm Stickgas bei 15° u. 750 mm Druck.

	Ber. für $C_{25}H_{21}ON_3$	Gef.
N	11,09	10,90

Spaltung des p-Tolylchinonimids mit Salzsäure.

3 g p-Tolylchinonimid wurden mit 18 ccm Wasser und 18 ccm 10 n-HCl durchgerührt, wobei zunächst Lösung erfolgte und starker Chinongeruch auftrat, dann bildete sich allmählich unter Verblassen der Flüssigkeit ein dunkler Niederschlag. Nach 24 Stunden wurde filtriert (Filtrat A) und der mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser gewaschene und gut getrocknete Niederschlag mit Xylol wiederholt extrahiert, wobei 1,15 g Chinon-p-toluidid gewonnen wurden. Der Nachweis der Identität mit der oben beschriebenen Substanz geschah durch Vergleich der Krystallisation, Farbe der schwefelsauren Lösung, sowie Analyse.

Aus dem Filtrat konnten durch Ausäthern 0,72 g Hydrochinon erhalten werden. Dann wurde alkalisch gemacht und durch erneutes Ausäthern 0,53 g p-Toluidin gewonnen. Nachweis durch die Acetylverbindung.

Di(-p-oxyanilino-)chinon. (III.)

3,2 g Chinon wurden in der 10fachen Menge Alkohol gelöst und 2,9 g Amidophenolchlorhydrat in 30 ccm Wasser sowie Natriumacetatlösung zugesetzt. Der erhaltene Niederschlag wurde aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert. Er löst sich in Alkali mit kirschroter, in konz. Schwefelsäure mit intensiv blauer Farbe.

0,0151 g gaben 0,3675 CO_2 und 0,0648 H_2O.
0,0786 g „ 5,7 ccm Stickgas bei 16,5° u. 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4N_2$	Gef.
C	67,08	66,38
H	4,34	4,77
N	8,69	8,43

Damit identisch erwies sich die früher durch Stehenlassen von Indophenol mit verdünnter Salzsäure erhal-

Digitized by Google

tene Substanz[1]), für welche ein Stickstoffgehalt von 8,69 und 8,58 Proz. gefunden worden war.

Di(-p-dimethylaminoanilino-)chinon. (IV.)

9,7 g Chinon, gelöst in der 10fachen Menge Alkohol, wurden mit einer konz. Lösung aus 10,5 g salzsaurem Dimethyl-p-phenylendiamin und 12,6 g Natriumacetat versetzt, worauf sofort ein bräunlich violetter Niederschlag entstand, der aus der 250fachen Menge Eisessig umkrystallisiert wurde oder aus Toluol, worin noch schwefer löslich. Von den übrigen organischen Lösungsmitteln wird die Substanz sehr schwer aufgenommen; konz. Salzsäure und Schwefelsäure lösen mit rötlich gelber Farbe, verdünnte Salzsäure nur wenig.

0,0734 g gaben 9,25 ccm Stickgas bei 15° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{24}O_2N_4$	Gef.
N	14,9	14,60

Läßt man die Verbindung in mäßig verdünnter Schwefelsäure stehen, so erfolgt Veränderung, aber kein Austausch der Dimethylaminogruppen gegen Hydroxyl, mit Salzsäure bildet sich eine chlorhaltige Substanz.

Die Vermutung, daß das bei der Spaltung von Phenolblau erhaltene schwarze Pulver mit der vorigen Substanz identisch sei, hat sich nicht bestätigt, es erwies sich vielmehr als im wesentlichen aus Di(-p-oxyanilino-)chinon bestehend.

Di(-p-oxyanilino-)toluchinon.

3,7 g Toluchinon wurden in 30 ccm warmen Alkohols gelöst und mit einer Lösung von 2,9 g salzsaurem p-Aminophenol versetzt. Die eintretende violettrote Färbung ändert sich durch Zugabe von Natriumacetat nicht und erst nach einigem Stehen erfolgt die Abscheidung des Einwirkungsproduktes. Es krystallisiert aus der 25fachen Menge Alkohol in feinen braunen Nadeln, schmilzt bis

[1]) Diese Annalen 392, 28 (1912).

Digitized by Google

290° nicht und löst sich in Natronlauge mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit blauer.

0,1077 g gaben 7,5 ccm Stickgas bei 18° und 759 mm Druck.

	Ber. für $C_{19}H_{19}O_4N_3$	Gef.
N	8,33	8,03

Verhalten des Bindschedlerschen Grüns gegen verdünnte Säuren.

2,2 g Bindschedlers Grün wurden mit 25 ccm Wasser und wenig verdünnter Schwefelsäure verrührt, bis die Hauptmenge gelöst war, dann filtriert und 3 Tage stehen gelassen. Schon nach einigen Stunden war die Lösung blauviolett und es machte sich starker Chinongeruch geltend. Nach 3 Tagen hatte sich ein sehr geringer Niederschlag abgesetzt, der nicht näher untersucht wurde. Das blauviolette Filtrat wurde mit Natriumacetat versetzt, bis sich nichts mehr abschied. Der Niederschlag (Filtrat B) wurde aus Alkohol und dann aus Ligroin umkrystallisiert, bildete farblose Blätter und erwies sich als *Tetramethylbenzidin* vom Schmelzp. 193,5°.

0,1023 g gaben 10,75 ccm Stickgas bei 19° u. 735 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{20}N_2$	Gef.
N	11,70	11,67

α-Naphtholindophenol. (V.)

Das bisher nicht bekannte α-Naphtholindophenol entsteht, wenn man 7,2 g α-Naphthol, gelöst in 15 ccm Wasser und 16,5 g 33prozentiger NaOH, mit 7,3 g salzsaurem p-Aminophenol in 50 ccm Wasser versetzt, durch Zugabe von Eis und Kochsalz auf — 12° abkühlt und die berechnete Menge Hypochloritlösung zugibt. Der Farbstoff scheidet sich in harzigen Klumpen ab. Man filtriert, löst in wenig gekühltem Wasser und säuert vorsichtig mit Essigsäure an, worauf das freie α-Naphtholindophenol pulvrig krystallinisch ausfällt. Es ist in Aceton und Alkohol leicht, in Benzol mäßig, in Äther und Chloroform schwer löslich und läßt sich nicht unverändert umkrystallisieren.

Digitized by Google

Anilino-α-naphtholindophenol.

6,5 g α-Naphtholindophenol wurden in 35 g Alkohol gelöst und eine Mischung von 6 g Anilin und 2 g Eisessig zugesetzt, worauf alsbald krystallinische Abscheidung erfolgte.

Die Substanz löst sich leicht in Eisessig und Amylalkohol, mäßig leicht in Aceton, Benzol, schwer in Äther, Chloroform und krystallisiert aus Amylalkohol; der Schmelzpunkt liegt bei 256°.

0,1562 g gaben 0,4429 CO_2 und 0,0716 H_2O.
0,1533 g „ 11,3 ccm Stickgas bei 19,5° u. 758 mm Druck.

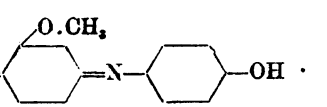
	Ber. für $C_{22}H_{16}O_2N_2$	Gef.
C	77,64	77,33
H	4,71	5,09
N	8,24	8,43

Isomeres Anilino-α-naphtholindophenol.

Das Filtrat des Anilino-α-naphtholindophenols wurde auf dem Wasserbade eingedampft, worauf sich nach dem Erkalten ein Niederschlag abschied, der sich durch seine Rotfärbung von dem dunkleren Isomeren unterschied (0,9 g). Die Substanz ist in Eisessig leicht, in Aceton, Benzol ziemlich leicht löslich, mäßig schwer in Alkohol und schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol und dann aus Aceton bei 181°. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure violett, in Alkali nicht, in alkoholischem Kali gelbrot, Benzol rötlich gelb, in Eisessig mit blaustichig roter Farbe.

0,1657 g gaben 12,7 ccm Stickgas bei 16° u. 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{22}H_{16}O_2N_2$	Gef.
N	8,24	8,79

11-Methoxyindophenol,[1]) 

2,4 g Guajacol, gelöst in 14 ccm Wasser und 16 g 35prozentiger Natronlauge, wurden mit 2,8 g salzsauren

[1]) Bezifferung siehe diese Annalen **392**, 22 (1912).

Digitized by Google

p-Aminophenols in 30 ccm Wasser versetzt und die berechnete Menge Natriumhypochlorit nach Herabdrücken der Temperatur durch Zugabe von Eis und Kochsalz auf -10° zugegeben. Der Farbstoff scheidet sich alsbald aus, wurde filtriert und mit Kochsalzlösung nachgewaschen. Er löst sich in Wasser mit intensiv blauer Farbe. Das mit Essigsäure gefällte rote freie Indophenol ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, schwer in Äther, Benzol, Ligroin, krystallisiert aus Aceton nach Zugabe von Ligroin und schmilzt bei 181—182° unter Aufblähen. Löst sich in konz. Schwefelsäure bordeauxrot.

0,1567 g gaben 0,3854 CO_2 und 0,0704 H_2O.
0,2242 g „ 11,55 ccm Stickgas bei 15° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{11}O_3N$	Gef.
C	68,09	67,38
H	4,83	5,01
N	6,1	5,94

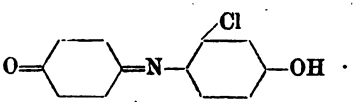
Die Einwirkung von verdünnter Säure scheint analog wie beim einfachsten Indophenol zu erfolgen, doch war die erhaltene Substanz nicht krystallisierbar.

9,12-Dianilino-11-methoxyindophenol.

1 g Natriumsalz des Methoxyindophenols wurde mit 4 g Wasser verrieben, 10 g Alkohol und eine Mischung von 1 g Anilin und 1,5 g Eisessig zugegeben. Es erfolgt Lösung mit himbeerroter Farbe. Die eventuell filtrierte Flüssigkeit wird nach mehreren Stunden braunrot und scheidet allmählich das Anilid ab (0,5 g). Durch mehrmalige Krystallisation aus Alkohol wird die Verbindung rein mit dem Schmelzp. 208—209° erhalten.

0,0871 g gaben 8,1 ccm Stickgas bei 17° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{25}H_{21}O_3N_3$	Gef.
N	10,22	10,62

1-Chlorindophenol, 

1,28 g m-Chlorphenol in 7 ccm Wasser und 4 g 35prozentiger Natronlauge, sowie 1,45 g salzsaures p-Amino-

Digitized by Google

phenol in 20 ccm Wasser wurden bei — 15° mit der berechneten Menge Natriumhypochloritlösung oxydiert. Die Farbe schlägt über Grün nach Blau hin um und das Natriumsalz des Farbstoffes krystallisiert aus. Das Salz ist in Alkohol leicht löslich und scheidet sich aus Aceton in feinen Nadeln ab.

0,1605 g gaben 0,0444 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{12}H_7O_2NClNa$	Gef.
Na	9,00	8,95

Aus der wäßrigen Lösung des Farbstoffes wird durch Essigsäure die freie Verbindung ausgeschieden. Sie ist leicht löslich in Aceton und Alkohol, kaum löslich in Benzol und Ligroin und krystallisiert aus Aceton mit Ligroin; sie schmitzt bei 156°.

0,1690 g gaben 8,95 ccm Stickgas bei 17° u. 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_8O_2NCl$	Gef.
N	6,00	6,09

Das Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure ist analog dem des einfachsten Indophenols.

1-Chlorindophenoldianilid.

1 g Natriumsalz wurde mit 2 g Wasser verrührt, 10 g Alkohol zugegeben und 1 g Anilin in 1 g Eisessig. Die filtrierte Flüssigkeit scheidet das Anilid bald ab. Es ist leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform, mäßig leicht in Benzol und krystallisiert aus Alkohol in schönen bronzegrünen Nadeln vom Schmelzp. 211—212°.

0,1616 g gaben 14,1 ccm Stickgas bei 16,5° u. 752 mm Druck.

	Ber: für $C_{24}H_{18}O_2N_3Cl$	Gef.
N	10,12	10,04

1-Chlorindophenoldianil.

2,5 g Chlorindophenoldianilid wurden mit 70 g Alkohol auf 60° erwärmt, 5 g Eisessig zugegeben und eine Lösung von 2 g Chromtrioxyd in wenig Wasser. Die Substanz geht sofort in Lösung und die Farbe schlägt nach Gelbrot um. Die filtrierte Flüssigkeit sondert allmählich das

Digitized by Google

Dianil in schönen roten Krystallen ab. Aus Alkohol erhält man flache Prismen vom Schmelzp. 212—213°.

Beim Erwärmen der Substanz mit alkoholischer Kalilauge geht sie mit blauvioletter Farbe in Lösung, wobei die Umlagerung zum Safranol erfolgt. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet es sich beim Ansäuern in Flocken ab.

p-Oxydiphenyl-p-phenylendiamin (p-Oxy-p-anilinodiphenylamin). (VI.)

Je 4 g p-Aminodiphenylamin wurden mit 6 g Hydrochinon und 0,5 g Chlorzink sorgfältig verrieben und 1 Stunde auf 180° erhitzt. Mehrere Portionen wurden dann mit Wasser und soviel Salzsäure, daß Kongopapier deutlich gebläut wird, auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Masse gleichförmig geworden ist; überschüssiges Hydrochinon und etwas verunreinigte Ausgangsbase gehen in Lösung, während das Reaktionsprodukt eine blaugrüne Substanz bildet. Man extrahiert mit der neunfachen, dann mehrmals mit der fünffachen Menge Benzol, so lange noch die einzelnen Fraktionen beim Erkalten Krystalle liefern. Die blaßgraue Substanz wird durch nochmaliges Umkrystallisieren aus der neunfachen Menge Benzol rein erhalten.

Die Hauptmenge des Reaktionsproduktes ist zunächst in Benzol, anscheinend infolge von Oxydation, unlöslich und wird in folgender Weise aufgearbeitet. Der benzolunlösliche Rückstand wird in 10 Tln. Alkohol auf dem Wasserbade gelöst, mit 4 Tln. Eisessig und wenig Zinkstaub versetzt und geschüttelt, bis die blaue Farbe der Lösung in rot umgeschlagen ist. Es wird dann filtriert und mit heißem Wasser bis zur Trübung versetzt. Der ausgeschiedene Niederschlag ist ebenfalls recht reines p-Oxydiphenyl-p-phenylendiamin. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 50 Proz. des angewandten p-Aminodiphenylamins.

Digitized by Google

0,1128 g gaben 0,3258 CO_2 und 0,0638 H_2O.
0,1055 g „ 8,95 ccm Stickgas bei 14° u. 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{16}ON_2$	Gef.
C	78,23	78,79
H	5,84	6,33
N	10,15	9,95

Die Substanz schmilzt bei 145°, ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform, schwerer in Benzol, aus dem sie in silberglänzenden Schuppen krystallisiert. In alkoholischer Lösung findet allmählich Oxydation unter Violettfärbung statt; von Säure wird die Verbindung nicht aufgenommen.

3-Phenylaminoindophenol. (VII).

Zur Oxydation wird 1 Tl. des Leukokörpers in 15 Tln. Benzol gelöst, 4 Tle. fein zerriebenes Quecksilberoxyd zugesetzt und $^1/_4$ Stunde zum Sieden erhitzt, dann filtriert und erkalten gelassen. Das Phenylaminoindophenol scheidet sich dann in blauvioletten Krystallen ab. Längeres Erhitzen mit Benzol ist zu vermeiden, da sonst allmählich Zersetzung erfolgt. Zur Reinigung wird 1 Tl. der Substanz in etwa 27 Tln. Chloroform heiß gelöst und in der Wärme etwa 20 Tle. Ligroin zugesetzt. Beim langsamen Erkalten scheidet sich dann die Verbindung schön krystallisiert ab. Nach zweimaliger Wiederholung ist der Farbstoff analysenrein, schmilzt scharf bei 158° und enthält ein Molekül Krystallchloroform.

0,1207 g gaben 7,4 ccm Stickgas bei 15° und 752 mm Druck

	Ber. für $C_{18}H_{14}ON_2.CHCl_3$	Gef.
N	7,12	7,19

Das fein zerriebene Krystallpulver verliert das Lösungsmittel vollständig erst nach 14tägigem Stehen im Vakuumexsiccator neben Paraffin.

0,1379 g gaben 0,3969 CO_2 und 0,0647 H_2O.
0,1321 g „ 11,45 ccm Stickgas bei 17° u. 746 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{14}ON_2$	Gef.
C	78,79	78,48
H	5,14	5,25
N	10,22	10,0

Digitized by Google

Die Substanz löst sich reichlich mit dunkelblauer Farbe in Alkohol, leicht mit verschiedenen violetten Nuancen in Eisessig, Aceton, Chloroform, wenig in Äther, mit roter Farbe schwer in Ligroin. Von Soda wird die Verbindung nicht aufgenommen, allmählich rascher beim Erhitzen von verdünnter Natronlauge. Konz. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, ebenso starke Salzsäure, dabei tritt Chinongeruch auf und allmählich entfärbt sich die Flüssigkeit unter Bildung eines schwarzen Niederschlages. In Eisessig läßt sich der Farbstoff mit Zinkstaub in der Kälte zum Leukokörper reduzieren. Die Substanz tritt mit Basen nicht leicht in Reaktion.

Kondensation von Phthalsäureester mit Fluoren;

von *Wilhelm Wislicenus* und *Peter Neber.*

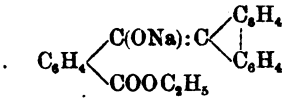
[Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingelaufen am 26. Dezember 1918.)

Phthalsäureäthylester kondensiert sich unter der Mitwirkung metallischen Natriums leicht mit Fluoren. Die Reaktion verläuft allerdings nicht glatt, indem ein Teil der Ausgangsmaterialien unverändert bleibt und das Produkt ein Gemisch mehrerer Substanzen ist, deren Aufarbeitung und Trennung im Versuchsteil beschrieben wird. Immerhin kann man eine in Wasser schwer lösliche Natriumverbindung leicht isolieren, aus der während der Reaktion die andern Beimengungen entstanden sind und die deshalb als das erste Produkt zu bezeichnen ist. Es ist die

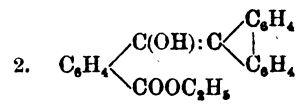
Digitized by Google

Natriumverbindung des Fluorenphthaloylsäureesters,

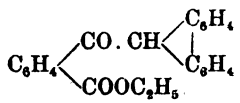


Sie bildet, aus Wasser mit 5 Molekülen Krystallwasser krystallisierend, gelblichweiße feine Nädelchen, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und zeichnet sich durch ihre große Beständigkeit in kochender wäßriger Lösung aus. Wenn sie dabei auch zu einem sehr kleinen Betrage hydrolysiert wird, so kann man sie andrerseits tagelang mit verdünnten überschüssigen Laugen kochen, ohne daß Verseifung oder Zersetzung eintritt. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich schon durch Einleiten von Kohlendioxyd der freie

Fluorenphthaloylsäureester,



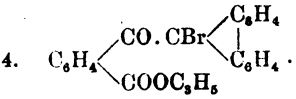
α-Form



β-Form

aus, der in zwei desmotropen Formen, der gelblichen labilen α- oder Enolform mit schwach sauren Eigenschaften und der stabilen ganz farblosen neutralen β- oder Ketoform existiert.

Als *Enol* erweist sich die α-Form durch die Bildung einer Kupferverbindung mit Kupferacetat und durch die Entfärbung von Brom in alkoholischer Lösung; dagegen fehlt ihr die Eisenchloridreaktion. Auffallend kann der hohe Schmelzpunkt (217—218°) erscheinen. Durch Bromierung in Chloroform wird ein Monobromderivat erhalten, das seiner Entstehung nach nur 9-Bromfluorenphthaloylsäureester sein kann:



Die α-Form geht langsam von selbst in die bei 140 bis 141° schmelzende β-Form über. Rasch erfolgt diese

Digitized by Google

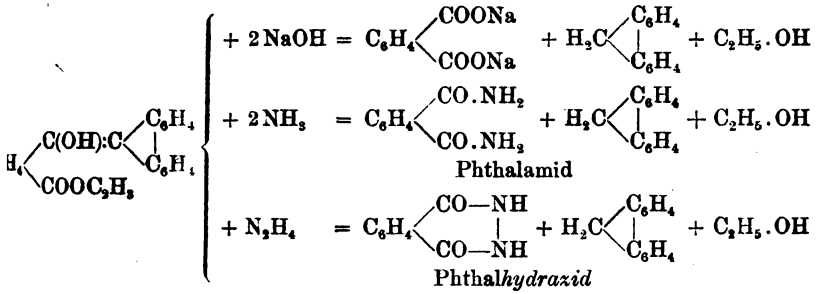
Umwandlung beim Erhitzen auf etwa 220° oder durch kurzes Schmelzen mit Kaliumbisulfat bei 160° und endlich beim Kochen in alkoholischer Lösung. Die β-Form muß danach als die stabile Modifikation angesehen werden. Nicht aber, wie es sonst bei vielen Desmotropen der Fall ist, kann man sie durch plötzliches Übersäuern der wäßrigen Natriumsalzlösung bzw. durch Einfließenlassen einer solchen Lösung in kalte überschüssige Schwefelsäure darstellen. Vielmehr entsteht hierbei wie beim langsamen Ansäuern die α-Form. Die β-Form ist durch das Fehlen der Reaktion mit Kupferacetat und mit Brom als echtes *Keton* charakterisiert. Die Rückumwandlung von β- in α-Form kann wie bei andern Desmotropen durch alkoholische Natronlauge bewirkt werden. Es entsteht zunächst die Natriumverbindung, aus deren wäßriger Lösung Kohlensäure die freie α-Form mit dem Schmelzpunkt 217—218° fällt.

Als Besonderheit verdient bei beiden Formen die Beständigkeit gegen Alkalien erwähnt zu werden. Nicht einmal tagelanges Kochen mit verdünnter Lauge führt eine Verseifung der Ester herbei; es entsteht nur das betreffende Alkalisalz. Erst, wenn man mit überschüssiger alkoholischer Lauge auf 150° erhitzt, läßt sich die Carbäthoxylgruppe verseifen; zugleich erfolgt dann aber die Aufspaltung in Fluoren und phthalsaures Alkali. Etwas leichter scheint die analoge Aufspaltung durch alkoholisches Ammoniak bewirkt zu werden, indem hier weder so hohe Temperatur noch so lange Zeit wie im ersten Fall erforderlich war. Man erhält hierbei neben Fluoren das Phthalamid. Noch leichter, schon beim Kochen der alkoholischen Lösung, spaltet Hydrazinhydrat. Man erhält dabei das Phthalhydrazid.[1])

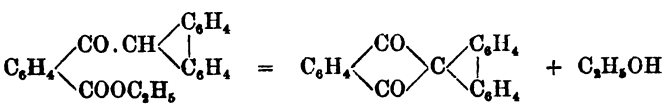
Die Spaltungen, die der sogenannten Säurespaltung des Acetessigesters entsprechen, stellen sich in folgenden Gleichungen dar:

[1]) Curtius, Foersterling, Journ. prakt. Chem. [2] 51, 376 (1895).

Digitized by Google



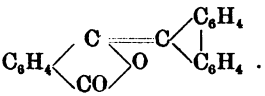
Beim Erhitzen beider Formen des Fluorenphthaloylsäureesters über 220° nehmen die Schmelzen eine gelbe Farbe an. Noch tiefer wird diese bei dem Versuch, bei vermindertem Druck zu destillieren. Es geht dabei um 250° in die in der Hitze allein beständige β-Form über, die an sich farblos ist, aber von einem tiefgelben Produkt begleitet wird. Da es schwerer flüchtig ist, so bleibt die Hauptmenge im Destillationsrückstand. Besser erhält man diese gelbe Substanz durch Verschmelzen des α- oder β-Esters mit Kaliumbisulfat bei 230°. Auch in dem ursprünglichen Produkt der Kondensation von Phthalsäureester mit Fluoren ist es vorhanden und bedingt darin jedenfalls mit die gelbe Farbe. Die Substanz, die wir *Phthalylfluoren* nennen, ist unter Austritt von Alkohol unter Ringbildung entstanden. Wenn man die Ringbildung bei den früher mitgeteilten Kondensationen zwischen Phthalsäureester mit Fettsäureestern[1]) zum Vergleich heranzieht, wird man zuerst an die Bildung eines Indandionderivates denken. Auch der Umstand, daß beim Erhitzen die α-Form des Fluorenphthaloylsäureesters zuerst in die β- oder Ketoform übergeht und es daher diese ist, welche das gelbe Produkt unmittelbar liefert, scheint besser mit der Bildung eines Indandionabkömmlings übereinzustimmen:



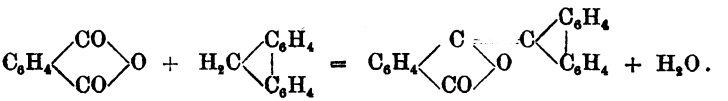
[1]) Diese Annalen **246**, 347 (1888); **252**, 72 (1889); **277**, 362 (1893).

Digitized by Google

In diesem Falle würde es richtiger als *2-Diphenylen-indandion* zu bezeichnen sein. Schon die intensiv gelbe Farbe findet aber in dieser Formel nicht die genügende Erklärung. Noch weniger läßt sich die sehr leicht erfolgende Aufspaltung des Ringes mit Laugen, wobei die *Fluorenphthaloylsäure* entsteht, damit in Einklang bringen. Und endlich ist der vollständige Zerfall der gelben Verbindung beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von überschüssigem Hydrazinhydrat in Fluoren und Phthalhydrazid ein Grund, der gegen die Indandionformel spricht. Dies war die Veranlassung für die Wahl der Bezeichnung „*Phthalylfluoren*", der eine unsymmetrische Formel mit dem Lactonring entspricht:

5. 

Da man derartige Phthalylderivate nach den Arbeiten von Gabriel und seinen Mitarbeitern allgemein aus Phthalsäureanhydrid darstellen kann, so haben wir auch diesen Weg beschritten. In der Tat gelingt es unschwer durch Zusammenschmelzen von Phthalsäureanhydrid, Fluoren und trocknem Kaliumacetat dasselbe Phthalylfluoren zu erhalten:



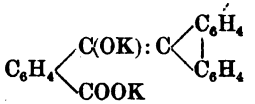
Man muß nur eine etwas höhere Temperatur anwenden, als sie Gabriel[1]) bei seinen Synthesen eingehalten hat. Die Ausbeute bleibt auch dann noch gering, so daß sich das Verfahren nicht zur Darstellung eignet.

Die Empfindlichkeit des *Phthalylfluorens* gegen Alkali ist oben schon erwähnt worden. Kocht man es nur kurz mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge, so geht es in Lösung. Daraus fällt Äther ein tiefgelbes Salz, das seiner

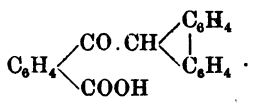
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 952 (1893).

Digitized by Google

Zusammensetzung nach das *Dikaliumsalz der Fluorenphthaloylsäure* ist:



Bei Anwendung einer verdünnteren wäßrigalkoholischen Kalilauge bleibt es in der dunkelgelben Lösung. Säuert man diese nach weiterem Verdünnen mit Wasser an, so fällt die *farblose,* in Wasser fast unlösliche Fluorenphthaloylsäure heraus:



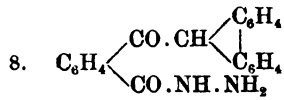
Der Mangel einer Eigenfarbe beweist, daß die freie Säure eine Ketoform, wie in obiger Formel angenommen, ist. Da sie sich schon in Soda oder Natriumbicarbonat mit gelber Farbe löst, so muß man schließen, das mit der Salzbildung eine (mehr oder weniger vollständige) Enolisierung einhergeht. (Vgl. die obige Formel des Dikaliumsalzes.) Mit der Ketonformel der Säure steht auch das Ergebnis der Veresterung mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas in Einklang: neben Phthalylfluoren findet man nur die β- oder Ketoform des Fluorenphthaloylsäureesters unter den Reaktionsprodukten. Endlich stehen auch die Schmelzpunkte des β-Esters (der Ketoform) (140—141°) und der Säure (188—189°) im richtigen Verhältnis zueinander, während der Schmelzpunkt des α- oder Enolesters (217—218°) zu hoch ist und einen noch höheren Schmelzpunkt der zugehörigen Säure erwarten läßt.

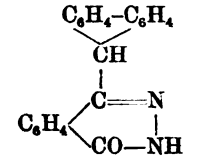
Beim Schmelzen und namentlich leicht beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid schließt sich unter Wasseraustritt der Lactonring wieder und es bildet sich aus der Säure das gelbe Phthalylfluoren zurück.

Mit Hydrazinhydrat gibt das *Phthalylfluoren* schon in der Kälte beim Schütteln in alkoholischer Lösung ein *farbloses* Additionsprodukt, das *Fluorenphthaloylsäure-*

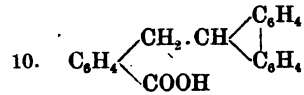
Digitized by Google

hydrazid (Formel 8), das beim Erhitzen Wasser verliert und in *1-Fluorenylphthalazon* (Formel 9) übergeht:





Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhält man aus Phthalylfluoren die *Fluorenbenzyl-o-carbonsäure*:



Auch hierbei spaltet sich also der Ring auf, was mit der unsymmetrischen Formel des Phthalylfluorens übereinstimmt.

Versuche.

Kondensation von Phthalsäureester und Fluoren.

100 g Phthalsäureester (statt ber. 88 g), 9,2 g Natriumdraht (1 At.) und 66 g Fluoren (1 Mol.) wurden unter öfterem Umrühren, vor Feuchtigkeit geschützt, auf dem Wasserbad erhitzt, bis das Natrium verschwunden war. Gewöhnlich war hierzu ein Arbeitstag nötig. Beim Erkalten verdickte sich der Kolbeninhalt zu einer leimartigen braunen Masse. Sie wurde portionenweise mit im ganzen 150 g Benzol und 150 g gemahlenem Eis zerrieben. Die entstandene Emulsion begann nach kurzem Stehen eine feinkrystallinische Natriumverbindung abzuscheiden, die allmählich alles in einen Krystallbrei verwandelte. Die Aufarbeitung wurde in folgender Weise vorgenommen: Der Niederschlag wurde nach 12 Stunden durch Absaugen über einer doppelten Lage von Nesseltuch von der tiefroten Mutterlauge getrennt. Er gab nach dem Lösen in Wasser und Einleiten von Kohlendioxydgas den *Fluorenphthaloylsäureester* in einer Ausbeute von etwas über 20 Proz. der theoretisch möglichen Menge,

Digitized by Google

auf das angewendete Fluoren berechnet. Ein weitere etwas kleinere Menge derselben Substanz fällt aus der roten von der Benzolschicht getrennten Mutterlauge beim Behandeln mit Kohlendioxyd aus. Das Filtrat hiervon lieferte auf Zusatz von Salzsäure einen gelbbraunen, etwas schmierigen Niederschlag, dessen Menge ungefähr doppelt so groß war als die des Esters. Er enthält beträchliche Mengen der *Fluorenphthaloylsäure*, die aber nur unter großem Materialverlust daraus isoliert werden konnte. Man tut deshalb gut, die ganze Masse mit Essigsäureanhydrid aufzukochen, wie es unten beschrieben wird. Auf diese Weise ließ sich eine reichliche Menge des gelben *Phthalylfluorens* gewinnen, das sich durch Alkali wieder in die Säure überführen läßt. Auch die von der wäßrigen Mutterlauge abgehobene Benzollösung setzt nach längerem Stehen noch Krystalle von *Phthalylfluoren* ab und enthält im übrigen die unverändert gebliebenen Ausgangsmaterialien.

Aus den oben angegebenen Mengen waren etwa 45 g Phthalsäureester (der absichtlich im Überschuß angewendet worden war, um die Reaktionsmasse leichter durchmischen zu können) und 15 g Fluoren zurückgewonnen, an Reaktionsprodukten etwa 30 g Fluorenphthaloylsäureester und 40 g Phthalylfluoren isoliert worden. Der Rest von etwa 30 g konnte wegen seiner Beschaffenheit nicht aufgearbeitet werden. Nach den Erfahrungen, die bei früheren Esterkondensationen mit Phthalsäureester gemacht worden sind, müßte die Verdoppelung der Natriummenge bessere Ausbeuten geben; das Reaktionsprodukt war dann aber meist noch schwieriger zu behandeln.

Natriumverbindung des Fluorenphthaloylsäureesters.
(Formel 1.)

Der in der oben beschriebenen Weise durch Absaugen erhaltene Niederschlag ist die *Natriumverbindung* des *Fluorenphthaloylsäureesters*. Aus viel heißem Wasser krystallisiert

Digitized by Google

sie in fast farblosen, nur schwach gelblich getönten feinen verfilzten Nädelchen, die sich nicht durch ein Papierfilter, sondern nur über Nesseltuch absaugen lassen und, lufttrocken, 5 Moleküle Krystallwasser einschließen. Von diesem können sie innerhalb einiger Tage im ausgepumpten Exsiccator, rasch im Toluoltrockenkasten befreit werden.

1,0884 g verloren 0,2134 an Gewicht.

	Ber. für $C_{23}H_{17}O_3Na.5H_2O$	Gef.
H_2O	19,8	19,6

Das getrocknete Salz wird leicht an einzelnen Stellen gelblich, beim Waschen mit Äther aber wieder farblos.

I. 0,2847 g gaben 0,0514 Na_2SO_4.
II. 0,3146 g „ 0,0571 Na_2SO_4.

	Ber. für $C_{23}H_{17}O_3Na$	Gef. I	Gef. II
Na	6,3	5,9	5,9

Die wasserfreie Verbindung kann bis 250° erhitzt werden, ohne sich äußerlich zu verändern. In Alkohol ist sie leicht, in Benzol schwer, in Äther fast gar nicht löslich. Von heißem Wasser wird sie reichlich, von kaltem nur in geringem Betrage aufgenommen und bedarf hiervon mehr als der 70fachen Menge. Die wäßrige Lösung ist stets deutlich gelb und trübt sich infolge von Hydrolyse. Eine sehr verdünnte Lösung von 2 g des Salzes wurde solange gekocht, bis die kleine Menge des Niederschlags (0,1 g) filtrierbar geworden war. Er erwies sich als die stabile β-Form des Fluorenphthaloylsäureesters vom Schmelzp. 140—141°. Im übrigen war das Salz unzersetzt geblieben und es war keine Verseifung eingetreten.

α-Form des Fluorenphthaloylsäureesters. (Formel 2.)

Leitet man in die wäßrige Lösung der Natriumverbindung Kohlendioxydgas ein oder säuert man tropfenweise mit verdünnter Salzsäure an, so fällt die α-Form des *Fluorenphthaloylsäureesters* als gelblichweißer flockiger

Digitized by Google

Niederschlag aus, der im Rohzustande Schmelzpunkte zwischen 202 und 212° zeigte. Auch durch Einturbinieren der wäßrigen Lösung des Salzes in überschüssige kalte verdünnte Schwefelsäure erhält man ähnliche, nur meist fast farblose Niederschläge. Zur Reinigung löst man am besten bei gewöhnlicher Temperatur in Äther unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol. Beim Stehenlassen und Verdunsten krystallisieren dann mikroskopische, schief abgestutzte Prismen, die bei 217—218° schmelzen. Der Schmelzpunkt ist ziemlich veränderlich, was von der leicht eintretenden Isomerisation herrührt. Durch rasches Umkrystallisieren aus warmem Alkohol sinkt er auf ungefähr 190°. Längeres Stehenlassen alkoholischer Lösungen oder kurzes Kochen mit diesem Lösungsmittel hat völlige Umwandlung in die bei 140—141° schmelzende β-Form zur Folge.

I. 0,1687 g gaben 0,4979 CO_2 und 0,0793 H_2O.
II. 0,1328 g „ 0,3930 CO_2 „ 0,0650 H_2O.
III. 0,1775 g „ 0,5261 CO_2 „ 0,0819 H_2O.

	Ber. für $C_{28}H_{18}O_3$	Gef. I	II	III
C	80,7	80,5	80,7	80,9
H	5,3	5,3	5,5	5,2

Der Ester ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Äther und Benzol, sehr schwer in Petroläther. Von konz. Schwefelsäure wird er mit orangegelber Farbe aufgenommen. Als *Enol* muß er betrachtet werden, weil er in alkoholischer Lösung Brom unter augenblicklicher Entfärbung addiert. Die Eisenchloridreaktion fehlt ihm, wohl aber gibt er eine *Kupferverbindung.* Diese bereitet man am besten so, daß man den Ester in der 15fachen Menge Äther unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol löst und mit der berechneten Menge Kupferacetat in wäßriger Lösung schüttelt. In wenigen Minuten entsteht ein Brei feiner, blaugrüner Nädelchen, die mit Wasser und Äther gewaschen rein sind, der Analyse zufolge aber Krystallwasser enthalten.

Digitized by Google

I. 0,1677 g gaben 0,4474 CO_2 und 0,0731 H_2O.
II. 0,3378 g „ 0,0344 CuO.

	Ber. für $(C_{23}H_{17}O_3)_2Cu.H_2O$	Gef. I	II
C	72,3	72,8	—
H	4,7	4,8	—
Cu	8,3	—	8,1

Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 180°, ist aber unscharf. In Alkohol ist die Substanz sehr schwer, in heißem Benzol und Toluol leichter und mit dunkelgrüner Farbe löslich. Aus der Benzollösung krystallisieren beim Abkühlen fast rechteckige grüne Blättchen. Möglicherweise liegt hier das wasserfreie Kupfersalz vor.

In Alkalilauge ist der α-Fluorenphthaloylsäureester löslich. Eine Verseifung ist auch bei 100° nicht gelungen. Kohlensäure fällt aus der erkalteten Flüssigkeit den Ester unverändert wieder aus. Länger andauerndes Behandeln mit konz. Salzsäure veranlaßt Umwandlung in die β-Form, wobei die Substanz farblos wird.

9-Bromfluorenphthaloylsäureester. (Formel 4.)

1 g des α-Esters wurde mit 75 ccm einer 1prozentigen Lösung von Brom in Chloroform übergossen und nach Zugabe eines Körnchens Phosphorpentabromid stehen gelassen. Die Lösung wurde nach einigen Stunden kurz auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Abkühlen zur Bindung des überschüssigen Broms mit ein wenig festen Kaliumcarbonats versetzt. Aus dem farblosen eingeengten Filtrat krystallisierten derbe Krystalle. Aus heißem Alkohol wurden schließlich kleine farblose, glänzende kurze Prismen erhalten, die bei 190—191° schmelzen.

I. 0,1604 g gaben 0,3868 CO_2 und 0,0577 H_2O.
II. 0,2145 g „ 0,0964 AgBr.

	Ber. für $C_{23}H_{17}O_3Br$	Gef. I	II
C	65,6	65,8	—
H	4,1	4,0	—
Br	19,0	—	18,8

Digitized by Google

β-Form des Fluorenphthaloylsäureesters. (Formel 3.)

Beim Aufbewahren gehen Präparate des α-Esters langsam (in 2—3 Wochen) in die isomere β-Form über, wobei der Schmelzpunkt stark heruntergeht. Rascher erfolgt die gleiche Umwandlung bei der Vakuumdestillation. Doch eignet sich dieses Verfahren nicht gut zur Darstellung des β-Esters, weil bei der hohen Temperatur (um 250°) unter Alkoholabspaltung und starker Gelbfärbung gleichzeitig *Phthalylfluoren* entsteht. Letzteres ist zwar viel schwerer flüchtig und destilliert deshalb nur in geringer Menge mit über; auch ist es in Äther fast unlöslich und kann deshalb leicht vom β-Ester getrennt werden. Aber es beeinträchtigt die Ausbeute, und weitere Zersetzungsprodukte erschweren die Reinigung besonders dann, wenn die Temperatur zu hoch war.

Dagegen zeigen folgende Versuche, wie man die Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$ glatter durchführen kann: 1. Einige Gramm des bei 217—218° schmelzenden α-Esters wurden 10 Minuten lang bei 220° geschmolzen. Eine Gewichtsabnahme war nicht eingetreten und die Schmelze erwies sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Äther als reine β-Form. 2. 3 g α-Ester wurden mit 10 g Kaliumbisulfat innig verrieben und unter ständigem Durchmischen etwa 10 Minuten auf 160° (Badtemperatur) erhitzt. (Längeres und höheres Erhitzen führt auch hier wieder zum Phthalylfluoren, wie weiter unten beschrieben wird.) Bei 160° ist die Masse noch nahezu farblos und im Begriffe zusammenzuschmelzen. Nach dem Erkalten wurde sie mit Wasser ausgekocht. Der Rückstand war β-Ester, der in einer Ausbeute von 2,8 g erhalten wurde.

Am einfachsten ist es, den α-Ester mit Alkohol eine Zeitlang am Rückflußkühler zu kochen, wodurch die Umwandlung in die β-Form leicht gelingt. Beim Abkühlen krystallisiert die letztere in Form kleiner glänzender, völlig farbloser Blättchen von spitzrhombischem Umriß. Langsam verdunstende ätherische Lösungen

Digitized by Google

setzen schiefabgestutzte sechsseitige Prismen ab. Der Schmelzpunkt des β-Esters liegt bei 140—141°.

I. 0,1265 g gaben 0,3746 CO_2 und 0,0619 H_2O.
II. 0,1540 g „ 0,4571 CO_2 „ 0,0736 H_2O.

	Ber. für $C_{23}H_{18}O_5$	Gef. I	II
C	80,7	80,8	80,9
H	5,3	5,5	5,3

Die Substanz ist leicht löslich in Eisessig, Benzol, Äther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Eisenchloridreaktion und Kupferverbindung gibt sie nicht und addiert in alkoholischer Lösung kein Brom. Ein Versuch, die Bromierung in Chloroform in der gleichen Weise auszuführen wie bei der α-Form, gab den größten Teil des Esters unverändert zurück. Er zeigt also das typische Verhalten einer Ketoform. In wäßriger kalter Lauge ist er unlöslich, dagegen wird er von alkoholischer Natronlauge in die Natriumverbindung der Enolform zurückverwandelt, wie nachstehender Versuch zeigt: 1 g des bei 140—141° schmelzenden β-Esters wurde in 20 ccm Alkohol mit 1 ccm etwa 15prozentiger Natronlauge aufgekocht, der Alkohol auf dem Wasserbad vertrieben und der Rückstand — nach dem Lösen in viel Wasser — mit Kohlensäure behandelt. Es fielen 0,9 g der α-Form aus, die nach vorsichtigem Umkrystallisieren wieder den Schmelzp. 217—218° zeigte. Verseifung war nicht eingetreten.

Spaltungen des Fluorenphthaloylsäureesters.

Die Beständigkeit des Fluorenphthaloylsäureesters gegen Alkalien wird erst bei Temperaturen über 100° überwunden. Selbst 48stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler bringt keine Zersetzung hervor. Aus der wäßrigen Lösung des Verdampfungsrückstandes kann man mit Säure den α-Ester wieder abscheiden. Aufspaltung wurde hingegen auf folgende Weise erzwungen: 2 g des α-Esters wurden mit 10 ccm

Digitized by Google

Alkohol und einer Lösung von 0,5 g Ätzkali in 5 ccm Wasser in einem silbernen Rohr, das in ein Glasrohr eingeschmolzen war, 6 Stunden auf 150° erhitzt. Als dann der erkaltete Rohrinhalt mit Wasser aufgenommen und bis zum Verdampfen des Alkohols gekocht wurde, blieben 0,8 g *Fluoren* (statt 0,97 g ber.) ungelöst. Aus dem Filtrat krystallisierte nach dem Ansäuren und Einengen *Phthalsäure* aus, die durch Analyse und Überführung in das bei 128° schmelzende Anhydrid identifiziert wurde.

Einen entsprechenden Zerfall erleidet der *Fluorenphthaloylsäureester* durch *Ammoniak*: 2 g α-Ester wurden mit 15 ccm starkem alkoholischem Ammoniak im Rohr 2 Stunden auf 145° erhitzt. Es hatte sich fast genau die berechnete Menge (0,9 g) *Phthalamid* abgeschieden, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 219 bis 220° schmolz und sich dabei langsam unter Ammoniakabspaltung in Phthalimid verwandelte.

I. 0,1328 g gaben 0,2860 CO_2 uud 0,0612 H_2O.
II. 0,1347 g „ 21,0 ccm Stickgas bei 18° u. 719 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_6O_2N_2$	Gef. I	Gef. II
C	58,5	58,7	—
H	4,9	5,2	—
N	17,1	—	17,3

Aus dem alkoholischen Filtrat konnten 0,7 g reines *Fluoren* gewonnen werden. Mit genau dem gleichen Ergebnis verlief diese Spaltung bei Anwendung des β-Esters. Auch Hydrazinhydrat, im Überschuß mit dem α-Ester in alkoholischer Lösung gekocht, bewirkt die analoge Spaltung, wobei Phthalhydrazid neben Fluoren entsteht.

Phthalylfluoren. (Formel 5.)

2 g des β-Esters (Schmelzp. 140—141°) wurden mit 10 g Kaliumbisulfat etwa 5 Minuten auf 230° erhitzt. Man muß dabei fortwährend und stark rühren, weil das Kaliumbisulfat und der Ester schmelzen und sich in diesem Zustande nicht gegenseitig mischen. Unter heftigem Aufschäumen färbte sich die obere geschmolzene

Digitized by Google

Schicht tief braungelb. Als nun die erkaltete Masse mit kochendem Wasser ausgelaugt wurde, hinterblieb das *Phthalylfluoren* als fester Rückstand, der aus siedendem Eisessig in langen, flachen, tiefgelben Nädelchen mit dem Schmelzp. 204—205° krystallisierte.

0,1275 g gaben 0,3993 CO_2 und 0,0498 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{12}O_2$	Gef.
C	85,1	85,4
H	4,1	4,4

Kleine Mengen derselben Substanz entstehen, wie erwähnt, bei der Vakuumdestillation des α- bzw. des β-Esters und bleiben wegen der Schwerflüchtigkeit im Destillationsrückstand. Ein solches Präparat gab aus heißem Eisessig wieder die schönen gelben Nädelchen, die in diesem Falle um 1° höher schmolzen (205—206°).

0,1322 g gaben 0,4143 CO_2 und 0,0454 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{12}O_2$	Gef.
C	85,1	85,5
H	4,1	3,9

0,1122 g gaben in 12,1 g Phenol 0,220° Gefrierp.-Erniedr.
0,1147 g „ „ 12,1 g „ 0,230° „ „

	Ber. für $C_{21}H_{12}O_2$	Gef.	
Mol.-Gew.	296	303	297

Bei Gelegenheit der Beschreibung der Aufarbeitung der ursprünglichen Reaktionsmasse wurde das Mitentstehen kleiner Mengen des Phthalylfluorens bereits erwähnt. Aus den unreinen und schlecht krystallisierenden Anteilen, die aus den wäßrigen Mutterlaugen durch starke Säuren ausgefällt werden, kann man beträchtlichere Mengen gewinnen, wenn man sie in Essigsäureanhydrid einträgt. Die anfänglich heftige Reaktion wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Diese schmierigen Massen enthalten die unten beschriebene Fluorenphthaloylsäure, deren Laktonisierung zum Phthaloylfluoren mit Essigsäureanhydrid sehr glatt verläuft.

Phthalylfluoren ist am leichtesten löslich in Benzol von dem es bei Siedetemperatur etwa die 20fache, bei Zimmertemperatur die 130fache Menge braucht. Sie

Digitized by Google

dender Eisessig löst ungefähr im Verhältnis von 1 Tl. Substanz auf 60 Tle. Lösungsmittel. Siedender Alkohol muß in 500—600fachem Überschuß angewendet werden, Äther löst Phthalylfluoren fast gar nicht. Die gewöhnliche Krystallform sind die langen flachen Nadeln; gelegentlich beobachtet man aber auch dünne, schief abgestutzte oder zugespitzte Prismen. Aus Alkohol krystallisieren haarfeine Nädelchen. Neben rein und tiefgelben Präparaten sind uns auch leuchtend rote begegnet, ohne daß zur Zeit die Umstände angegeben werden können, unter welchen die letzteren sich bilden. Jedenfalls ist der Schmelzpunkt immer der gleiche, 204 bis 206°, wenn die Substanz rein ist. In kleinen Mengen und bei stark vermindertem Druck kann Phthalylfluoren destilliert werden, doch ist die Siedetemperatur sehr hoch (um 300°) und es hinterbleibt immer ein verkohlter Rückstand.

Phthalylfluoren aus Phthalsäureanhydrid.

20 g Phthalsäureanhydrid, 24 g Fluoren und 14 g wasserfreies Kaliumacetat wurden 2 Stunden im Ölbad auf 200—220° erhitzt. Bei niedrigerer Temperatur tritt keine Reaktion ein. Die braunrote Masse wurde mit Wasser ausgekocht und der Rückstand getrocknet und zerkleinert. Auslaugen mit Äther entzog dem Gemisch viel unverändertes Fluoren. Es blieben dann noch etwa 9 g übrig, aus denen durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig und aus viel Alkohol schließlich 2,5 g reines *Phthalylfluoren* erhalten werden konnten. Farbe, Krystallform, Löslichkeitsverhältnisse und Schmelzpunkt stimmten durchaus mit den Eigenschaften des Produktes aus dem Phthalsäureester überein. Die Mischprobe zeigte kein Herabdrücken der Schmelztemperatur.

0,1692 g gaben 0,5257 CO_2 und 0,0640 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{12}O_2$	Gef.
C	85,1	84,8
H	4,1	4,2

Digitized by Google

Die Ausbeute ist zu gering, um das Verfahren zur Darstellung des Phthalylfluorens zu empfehlen.

Fluorenphthaloylsäure. (Formel 7.)

Die *Fluorenphthaloylsäure* konnte aus ihren Estern auf dem Wege der Verseifung nicht erhalten werden, wie schon erwähnt worden ist. Aus dem Phthalylfluoren läßt sie sich aber leicht darstellen. Wenn man das letztere mit etwas mehr als der für 2 Moleküle berechneten Menge konzentrierter alkoholischer Kalilauge aufkocht, so entsteht eine klare, tief braungelbe Lösung, aus der durch Zusatz von reichlichen Mengen absoluten Äthers ein gelber Niederschlag gefällt wird, der nach einer Kaliumbestimmung das *Dikaliumsalz der Fluorenphthaloylsäure* (Formel 6) ist.

0,2349 g gaben 0,1023 K_2SO_4.

	Ber. für $C_{21}H_{12}O_3K_2$	Gef.
K	20,0	19,6

In Wasser ist das *gelbe* Salz leicht löslich. Auf Zugabe von Salzsäure fällt die *farblose* Säure aus. Sie krystallisierte aus Äther in farblosen Kryställchen vom Schmelzp. 188—189°.

Einfacher ließ sich die Säure auf folgende Weise bereiten: 5 g Phthalylfluoren wurden mit 30 ccm Alkohol, 1,5 g Ätzkali und 5 ccm Wasser einmal aufgekocht, wobei sich alles mit rotgelber Farbe löste, die Lösung mit Wasser verdünnt, filtriert und mit Salzsäure gefällt. Der Niederschlag wurde nochmals mit Natriumbicarbonat gelöst und nach dem Filtrieren wieder gefällt. Aus verdünntem Alkohol, Benzol oder Äther krystallisierten farblose, unregelmäßig ausgebildete, büschelig gruppierte Prismen.

I. 0,1422 g gaben 0,4191 CO_2 und 0,0598 H_2O.
II. 0,1266 g „ 0,3715 CO_2 „ 0,0505 H_2O.
III. 0,1460 g „ 0,4287 CO_2 „ 0,0594 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{14}O_3$	Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	80,3	80,4	80,0	80,0
H	4,4	4,7	4,5	4,5

Digitized by Google

Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen färbt sich die Substanz zwischen 170 und 180° gelb, schmilzt bei 188—189° zusammen und beginnt bei 190° unter tieferer Gelbfärbung Gasblasen zu entwickeln. Unter Wasserabspaltung bildet sich hierbei Phthalylfluoren zurück; Gewichtsverlust ber. 5,7, gef. 6,0 Proz.

Die Säure ist in Wasser fast unlöslich, in heißem Alkohol, Benzol ziemlich leicht, in Äther leicht löslich. Die Lösung in verdünntem Alkohol reagiert auf Lackmus deutlich sauer. Brom wird von der alkoholischen Lösung nicht sofort entfärbt. In Laugen, Soda und Natriumbicarbonat löst sich die Säure mit gelber Farbe leicht auf. Der Übergang in Phthalylfluoren (Lactonbildung) erfolgt unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid sehr glatt. 2 g der Säure wurden mit 3 ccm Essigsäureanhydrid erwärmt, wobei heftiges Aufkochen eintrat. Zu der heißen gelben Lösung wurde das doppelte Volumen Eisessig hinzugegeben. Beim Abkühlen krystallisierten 1,8 g des Phthalylfluorens aus.

Wenn man die Säure in der 10fachen Menge Alkohol löst und Chlorwasserstoffgas einleitet, färbt sich die Flüssigkeit gelb und scheidet Krystalle des Phthalylfluorens aus. In der Mutterlauge finden sich aber auch noch beträchtliche Mengen des β-Fluorenphthaloylsäureesters vom Schmelzp. 140—141°. Neben der Lactonbildung tritt mithin auch die gewöhnliche *Veresterung* ein.

Phthalylfluoren und Hydrazinhydrat.

1. *Fluorenphthaloylsäurehydrazid.* (Formel 8.)

2 g Phthalylfluoren wurden in feingepulvertem Zustand mit 20 ccm Alkohol und 1 ccm einer 50prozentigen Lösung von Hydrazinhydrat geschüttelt. Binnen 10 Minuten war völlige Lösung eingetreten. Beim Stehenlassen in offener Schale wurde der Alkohol der allmählichen Verdunstung überlassen. Es schieden sich farblose, derbe Krystalle ab, die aus mäßig erwärmtem Al-

Digitized by Google

kohol umkrystallisiert wurden und dabei in Form glasglänzender Tafeln erhalten wurden.

0,1302 g gaben 0,3657 CO_2 und 0,0575 H_2O.
0,1042 g „ 8,2 ccm Stickgas bei 17° und 727 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{16}O_2N_2$	Gef. I	II
C	76,8	76,6	—
H	4,9	5,1	—
N	8,5	—	8,8

Taucht man eine Substanzprobe in einem Schmelzröhrchen in ein auf 190° erhitztes Bad, so schmilzt die Masse unter Gasentwicklung (Wasserabspaltung) und erstarrt gleich darauf wieder. Versucht man den Schmelzpunkt in der üblichen Weise zu bestimmen, wobei das Bad allmählich erwärmt wird, so tritt bis weit über 200° überhaupt kein Schmelzen ein. Diese Erscheinungen beruhen darauf, daß das Fluorenphthaloylsäurehydrazid leicht unter Wasserabspaltung in die folgende Verbindung übergeht.

2. *1-Fluorenylphthalazon* (Formel 9)

entsteht durch halbstündiges Erhitzen des vorigen auf 220°. In siedendem Alkohol ist es schwer löslich und krystallisiert daraus in spitzen, spindelförmigen Blättchen, die bei 275 bis 277° schmelzen.

0,1332 g gaben 0,3980 CO_2 und 0,0543 H_2O.
0,1332 g „ 10,6 ccm Stickgas bei 17° und 727 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{14}ON_2$	Gef. I	II
C	81,3	81,5	—
H	4,5	4,6	—
N	9,0	—	9,0

Beim anhaltenden Kochen von Phthalylfluoren in alkoholischer Lösung mit einem Überschuß von Hydrazinhydrat trat Spaltung in Fluoren und Phthalhydrazid ein, das durch seine Schwerlöslichkeit und Unschmelzbarkeit bis 340° charakterisiert ist.

Digitized by Google

I. 0,1382 g gaben 0,3010 CO_2 und 0,0470 H_2O.
II. 0,1107 g „ 17,3 ccm Stickgas bei 17° u. 727 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_6O_2N_2$	Gef. I	Gef. II
C	59,3	59,4	—
H	3,7	3,8	—
N	17,3	—	17,7

Reduktion des Phthalylfluorens.

Beim Kochen des gelben Phthalylfluorens mit Alkohol und Zinkstaub und Zutropfen von konz. Salzsäure tritt Lösung und Entfärbung ein. Aus dem alkoholischen Filtrat läßt sich mit Wasser ein farbloser krystallinischer Niederschlag ausfällen, der nicht näher untersucht worden ist. Zu einem andern, offenbar weiter reduzierten Produkt führt die Behandlung mit Jodwasserstoff.

5 g Phthalylfluoren wurden mit 7—8 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure und 1 g rotem Phosphor im Einschmelzrohr 8 Stunden auf 160° erhitzt. Es hatte sich eine feste Masse gebildet, die zerrieben und mit Alkohol ausgekocht wurde. Die Lösung wurde mit Tierkohle möglichst entfärbt und mit viel Wasser versetzt. Der entstandene Niederschlag — durch Umlösen mit Natriumbicarbonat gereinigt — krystallisierte aus wenig Alkohol in schwach gelblichen, büschelig gruppierten Nadeln vom Schmelzp. 185—186°. Beim Schmelzen zeigte sich weder Färbung noch Gasentwicklung.

0,1372 g gaben 0,4227 CO_2 und 0,0653 H_2O.

	Ber. für $C_{21}H_{16}O_2$	Gef.
C	84,0	84,0
H	5,3	5,3

Nach diesen Ergebnissen liegt die *Fluorenbenzyl-o-carbonsäure* (Formel 10) vor.

Digitized by Google

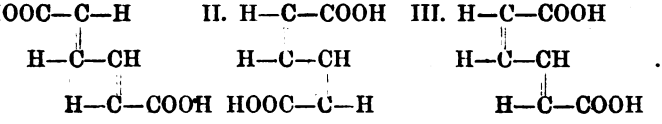
[Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Hannover.]

I. Über die Oxydation der Muconsäure. Synthese der Schleimsäure;

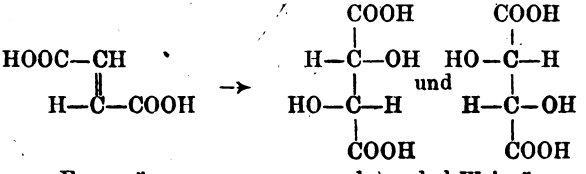
von *Robert Behrend* und *George Heyer.*

(Eingelaufen am 18. Februar 1919.)

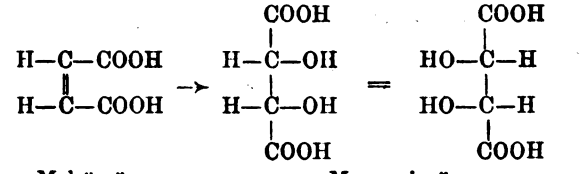
Für die Muconsäure, die jetzt aus Malonsäure und Glyoxalnatriumbisulfit leicht darstellbar ist[1]), sind drei Konfigurationsformeln möglich, die man als fumaroïde, maleïnoïde und gemischte bezeichnen kann.



Kekulé und Anschütz[2]) fanden nun, daß bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Fumarsäure nur Traubensäure, Maleïnsäure dagegen nur Mesoweinsäure gibt, wie die stereochemische Theorie erfordert und eine Betrachtung der Modelle leicht verständlich macht.



Fumarsäure — d- und l-Weinsäure.



Maleïnsäure — Mesoweinsäure.

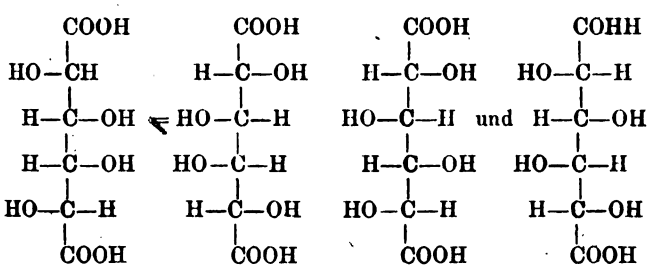
[1]) Diese Annalen **394**, 242 (1912).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2150 (1890); **24**, 718 (1891).

Digitized by Google

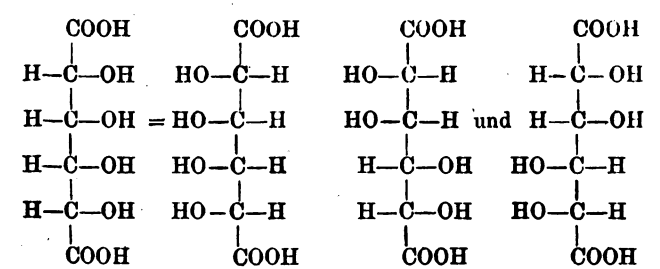
Ebenso müßte bei der Oxydation der Muconsäure, wenn eine Spaltung an einer der Doppelbindungen stattfindet, entweder Traubensäure oder Mesoweinsäure oder ein Gemisch beider neben Oxalsäure entstehen. Falls die Oxydation unter Abspaltung von 2 Mol Kohlensäure und Erhaltung der 4 mittleren Kohlenstoffatome verliefe, wäre in allen Fällen ein Gemisch der beiden inaktiven Weinsäuren zu erwarten. Der Versuch ergab nun, daß nur Traubensäure entsteht. Diese Tatsache spricht für die Formel I der Muconsäure, wie sie es auch wahrscheinlich macht, daß die Oxydation zunächst unter Abspaltung von Oxalsäure und nicht von Kohlensäure verläuft.

Wird die Kette nicht gesprengt, so muß eine oder mehrere der 10 isomeren Tetraoxyadipinsäuren entstehen, und zwar würde Formel I erwarten lassen:



Schleimsäure und r-Idozuckersäure.

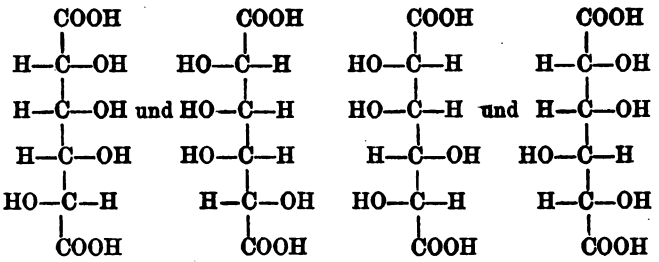
Formel II:



Alloschleimsäure und Mannozuckersäure.

Digitized by Google

Formel III:



r-Taloschleimsäure und r-Zuckersäure.

Von diesen Säuren konnte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat nur die Schleimsäure festgestellt werden. Sie wurde in äußerst geringer Menge erhalten, aus 15 g oxydierter Muconsäure 0,08 g, konnte aber als Diaethylester, dessen Darstellung nach Malaguti auch in kleinen Mengen leicht und glatt gelingt, sicher gekennzeichnet werden.

Als Hauptprodukte konnten außer Traubensäure Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlensäure nachgewiesen werden. In verschwindender Menge fanden sich zusammen mit der Schleimsäure noch einige andere Säuren, die, der Schleimsäure ähnlich, sich durch die leichte Löslichkeit der Kalksalze von dieser unterschieden. Von ihnen wurden zwei isoliert. Von der einen konnte nur der Schmelzpunkt zu 215—216° bestimmt werden, für die andere, die bei 198—200° schmolz, wurde durch Titration mit Alkali das Äquivalentgewicht 106, also unter der Annahme, daß eine zweibasische Säure vorliegt, das Molekulargewicht 212 gefunden. Es kann sich hier aber nicht um Tetraoxyadipinsäuren handeln, da diese teils sirupförmig sind, teils krystallinisch, dann aber außer der Schleimsäure schon unter 170° schmelzen. Auch konnte aus ihnen kein schwerlösliches Phenylhydrazid hergestellt werden, wie dies bei Tetraoxyadipinsäuren zu erwarten wäre.[1]) Außer diesen Säuren konnten noch

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 22, 2728 (1899).

Digitized by Google

ein oder mehrere Körper neutraler Reaktion, die ammoniakalische Silberlösung reduzierten, also aldehydartigen Charakter hatten, nachgewiesen werden. Döbner[1]) beobachtete bei der Oxydation der Sorbinsäure, $CH_3.CH=CH-CH=CH-COOH$, das Auftreten von Acetaldehyd. Der Körper lag in starker Verdünnung in wäßriger Lösung vor, es gelang nicht ihn zu isolieren.

In verhältnismäßig guter Ausbeute, bis zu 36,5 Proz. der berechneten, wurde die Schleimsäure erhalten, als die Muconsäure nach der von Hofmann[2]) angegebenen Methode mit Natriumchlorat bei Gegenwart von Osmiumtetroxyd oxydiert wurde. Die der Theorie nach wahrscheinliche Idozuckersäure konnte hier ebenfalls in einer Ausbeute von ungefähr 2 Proz. der berechneten erhalten werden. Die racemische Idozuckersäure ist nicht bekannt, die beiden aktiven Komponenten wurden von Fischer und Fay[3]) dargestellt. Charakteristisch ist das sehr schwer lösliche bläuliche Kupfersalz, das mit 2 Mol. Wasser in kleinen Prismen krystallisiert und beim Erhitzen auf 120° sich unter Verlust des Wassers tief blau färbt. Genau das gleiche Verhalten zeigte auch hier das Kupfersalz, so daß die Indentität mit r-Idozuckersäure wohl sehr wahrscheinlich ist. Zum Teil wurde die Idozuckersäure auch als schwerlösliches Phenylhydrazid vom Schmelzpunkt 217—218° abgeschieden; dies konnte in das charakteristische Kupfersalz, letzteres wieder in das Phenylhydrazid übergeführt werden. Oxalsäure und Traubensäure, nicht aber Mesoweinsäure, konnten ebenfalls, wenn auch nur in ganz geringer Menge, nachgewiesen werden.

Die Versuche, sonstige Zuckersäuren als schwerlösliche Phenylhydrazide nachzuweisen, verliefen immer ergebnislos. Die Richtigkeit der fumaroiden Formel der Muconsäure wird also durch diese Versuche bestätigt,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2372 (1890).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1667 (1913).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1980 (1895)

Digitized by Google

außerdem bedeutet diese Darstellung der Schleimsäure einen unabhängigen und weit geraderen Weg zur vollständigen Synthese der Zucker der Galaktosegruppe als der von E. Fischer[1]) beschrittene, welcher von der Gulonsäure über Xylose und Lyxose zur Galaktonsäure und Schleimsäure führt.

Oxydation der Muconsäure mit Kaliumpermanganat.

2,84 g Muconsäure = 20 MM. wurden in 100 ccm Wasser aufgeschlemmt und durch Zusatz von Kalilauge bis zur neutralen Reaktion gelöst. Die Lösung wurde in einer Kältemischung bis zur beginnenden Eisbildung abgekühlt und unter starkem Rühren eine auf 0° abgekühlte Lösung von 4,24 g Kaliumpermanganat in 400 ccm Wasser, entsprechend 20 MM. Sauerstoff, tropfenweise hinzugegeben, so daß immer Eisstückchen in der Lösung schwammen. Wenn nach etwa $1^1/_2$ Stunden der Braunstein ausgeflockt war, wurde die alkalische Lösung mittelst Pukallfilters abgesaugt, mit Essigsäure neutralisiert und auf 100 ccm eingedampft. Auf Zusatz von 8 ccm Eisessig schieden sich 0,7—0,8 g unveränderte Muconsäure ab. Sie löste sich leicht in Ammoniak, fiel auf Zusatz von Salzsäure sofort vollständig wieder aus und schmolz bei 300—301°.

Das Filtrat von der Muconsäure wurde in der Siedehitze so lange mit einer 10prozentigen Calciumacetatlösung versetzt, als noch ein Niederschlag von Calciumoxalat ausfiel, der sofort abgesaugt wurde. Verbraucht wurden 5,7—5,9 ccm Calciumacetatlösung, die Menge des Calciumoxalats betrug 0,45—0,49, im Mittel 0,46 g, entsprechend 0,28 g = 3 MM. Oxalsäure, auf 2 g = 1,4 MM. oxydierter Muconsäure. Zur Reinigung wurde das Salz nach Döbner[2]) in $^1/_2$ Liter siedender, stark verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit heißem Ammoniak über-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2142 (1900).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2374 (1890).

Digitized by Google

sättigt, sogleich mit heißer Essigsäure wieder angesäuert und durch ein Hartfilter abgesaugt. Aus im ganzen 4,57 g rohem Salz wurden 4,07 g reines gewonnen. Die Präparate von 7 verschiedenen Oxydationen gaben beim Glühen 38,22—38,56, im Mittel 38,36 Proz. CaO. Berechnet für $CaC_2O_4.H_2O$ 38,39 Proz.

Das Filtrat vom rohen oxalsauren Kalk schied auf Zusatz von weiteren 5 ccm 10prozentiger Calciumacetatlösung im Verlauf von 3 Tagen 0,31—0,51, im Mittel 0,40 g reines traubensaures Calcium ab, entsprechend 0,23 g oder 1,5 MM. Traubensäure. Bei 11 Oxydationen wurden Präparate erhalten, die bei 170—180° 27,43—27,89, im Mittel 27,69 Proz. Wasser verloren und beim Glühen 21,41—22,54, im Mittel 21,81 Proz. CaO gaben. Berechnet für $C_4H_4O_6Ca.4H_2O$ 27,69 Proz. H_2O und 21,55 Proz. CaO. Für mesoweinsaures Calcium $C_4H_4O_6Ca.3H_2O$ berechnen sich 22,32 Proz. H_2O und 23,17 Proz. CaO.

Zur sicheren Kennzeichnung der Traubensäure wurden 0,65 g des Kalksalzes mit der berechneten Menge normaler Schwefelsäure auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Rückstand mit siedendem Aceton erschöpft, das Aceton abdestilliert und die zurückbleibenden Krystalle aus 1,5 ccm Wasser umkrystallisiert. Die Krystalle, 0,19 g, zeigten die Form der Traubensäure; sie schmolzen bei 205—206°, mit einem Vergleichspräparat gemischt, bei derselben Temperatur.

0,1725 g verloren bei 120—130° 0,1083 H_2O.

	Ber. für $C_4H_6O_6.H_2O$	Gef.
H_2O	10,71	10,61

Das Filtrat vom traubensauren Kalk wurde mit Kali neutralisiert und auf 25 ccm eingedampft. Es schied keine Krystalle mehr ab, obwohl es noch stark kalkhaltig war. Aus der wieder auf 100 ccm verdünnten Lösung fällte Bleiessig einen voluminösen Niederschlag, der scharf abgesaugt und reichlich mit Wasser gewaschen wurde. Das Bleisalz wurde in siedendem Wasser aufgeschlemmt, mit Schwefelwasserstoff vollständig zersetzt,

Digitized by Google

die vom Schwefelblei abfiltrierte Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Sie hinterließ 0,7—0,9 g Sirup, der mit einigen Tropfen konz. Salzsäure angerieben, 0,19—0,23 g eines krystallinischen Gemisches verschiedener Säuren abschied. Durch wiederholtes Eindampfen des Filtrates von diesen Säuren und Behandlung mit Salzsäure ließen sich noch weitere kleine Mengen der Krystalle gewinnen. Schließlich wurde der von den Krystallen abgesaugte Sirup mit 2 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 1,5 g Phenylhydrazin und 2,8 ccm Eisessig $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schied sich ein schwarzes Harz aus, das sich in wenig Alkohol klar löste. Die Abwesenheit von Zuckersäuren und Mesoweinsäure, die ein schwerlösliches Phenylhydrazid hätten geben müssen, ist damit erwiesen.

Das krystallinische Säuregemisch zeigte einen Schmelzpunkt innerhalb zweier Grade, der bei verschiedenen Versuchen zwischen 200 und 214° gefunden wurde. Es bestand aus unveränderter Muconsäure, wenig Schleimsäure, Traubensäure und mehreren anderen Säuren, deren Kalksalze in Wasser löslich waren. Zwei dieser Säuren vom Schmelzp. 198—200° und 215—216° konnten isoliert werden. Um Schleimsäure oder Stereoisomere derselben kann es sich aus den auf S. 296 erörterten Gründen nicht handeln. Wichtig ist die Feststellung, daß auch hier keine Mesoweinsäure gefunden wurde, wohl aber noch eine geringe Menge Traubensäure. Da das mesoweinsaure Calcium leichter löslich ist als das traubensaure, wäre es möglich, daß es bei der Fällung mit Calciumacetat nicht ausgefallen wäre. Dann hätte die Mesoweinsäure sich aber als Bleisalz ausscheiden und die freie Säure vom Schmelzp. 143° sich hier finden müssen.

Zur Trennung des Säuregemisches wurde folgendermaßen verfahren: 1,2 g, von 6 Oxydationen herrührend, wurden mit 15,2 ccm etwa normaler Natronlauge neutralisiert. Die in der Kälte mit Blutkohle entfärbte Lösung gab, mit 2 ccm konz. Salzsäure versetzt, sofort einen

Digitized by Google

Niederschlag von 0,1 g Muconsäure, die bei 300—301° schmolz, sich leicht in Ammoniak löste und bei Ansäuern sofort vollständig wieder ausfiel.

Die alsbald von der Muconsäure getrennte Lösung hatte am anderen Tage 0,12 g unreiner Schleimsäure (Säure I) vom Schmelzp. 213—214° abgeschieden. Nach weiteren 24 Stunden waren noch 0,09 g einer anderen Säure II vom Schmelzp. 213—214° auskrystallisiert. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und mit Aceton erschöpfend ausgezogen. Die Acetonlösung hinterließ 0,3 g unreiner Traubensäure III. Beim Lösen des mit Aceton ausgezogenen Rückstandes mit 30 ccm Wasser blieben noch 0,1 g unreiner Schleimsäure IV vom Schmelzp. 201—202° zurück. Das Filtrat von dieser wurde mit Natronlauge neutralisiert und mit Bleiessig das Bleisalz gefällt. Dieses wurde mit Schwefelwasserstoff in der Hitze zersetzt; das Filtrat vom Schwefelblei schied beim Eindampfen auf dem Wasserbade auf 5 ccm 0,1 g Krystalle vom Schmelzp. 198—200° aus. Durch weiteres Eindunsten konnten noch weitere 0,07 g gewonnen werdeu. Säure V.

Säure I. Schleimsäure. Die rohe Säure schmolz bei 213—214°. Ein Gemisch mit Schleimsäure aus Milchzucker vom Schmelzp. 223—224° schmolz bei 210 bis 211°. 0,12 g wurden mit Natronlauge neutralisiert, mit 10 prozentiger Calciumacetatlösung versetzt, das ausgeschiedene Kalksalz nach 24 Stunden abfiltriert und mit 2 ccm 10prozentiger Salzsäure 24 Stunden behandelt. Es blieben 0,08 g Schleimsäure ungelöst, die jetzt bei 223 bis 224° schmolzen. Durch beigemengte Schleimsäure aus Milchzucker wurde der Schmelzpunkt nicht verändert.

Zur weiteren Kennzeichnung wurde der Diaethylester nach Malaguti[1]) hergestellt.

0,05 g der Säure wurden mit 0,15 ccm konz. Schwefelsäure bis zum Braunwerden erwärmt und zu der Lösung

[1]) Ann. chim. phys. (2) 63, 86.

Digitized by Google

0,3 ccm absoluter Alkohol gegeben. Nach 24 Stunden wurde der ausgeschiedene Ester abgesaugt und aus sehr wenig heißem Alkohol umkrystallisiert. Erhalten wurden 0,03 g Ester vom Schmelzp. 163—164°. Das Gemisch mit einem Vergleichspräparat vom selben Schmelzpunkt schmolz bei der gleichen Temperatur.

Säure II. 0,09 g der bei 213—214° schmelzenden Säure wurden in Natronlauge gelöst, neutralisiert und mit 10prozentiger Calciumacetatlösung versetzt. Nach 24 Stunden hatte sich nur sehr wenig Kalksalz abgeschieden. Das Filtrat lieferte, mit Salzsäure angesäuert, nach einigen Tagen wenige, aber sehr schön ausgebildete Krystalle, rechteckige Prismen, die sich sternförmig durchwuchsen, vom Schmelzp. 215—216°. Ein Gemisch mit Schleimsäure vom Schmelzp. 223—224° schmolz bei 198 bis 200°, ein Gemisch mit einer bei 204—205° schmelzenden Traubensäure bei 190—192°.

Säure III. Traubensäure. Die Säure war in Aceton und Wasser leicht löslich. 0,3 g wurden in 1 ccm heißen Wassers gelöst. Nach dem Erkalten schieden sich 0,1 g Krystalle vom Schmelzp. 204—206° aus. Die in das Bleisalz übergeführte und daraus wiedergewonnene Säure schmolz bei 204—205°. Das Gemisch mit einem bei gleicher Temperatur schmelzenden Präparat von Traubensäure schmolz ebenfalls bei 204—205°.

Säure IV. Schleimsäure. Die Säure war in Aceton und Äther unlöslich. Aus der wäßrigen Lösung einmal abgeschieden, löste sie sich nicht wieder auf. Aus der Lösung in Natronlauge fiel sie auf Zusatz von Salzsäure nach einiger Zeit wieder aus und schmolz jetzt bei 219 bis 220° unter Zersetzung. Eine Mischung mit Schleimsäure aus Milchzucker vom Schmelzp. 223—224° schmolz ebenfalls bei 219—220°.

Säure V. Die Säure schmolz bei 198—200° und war in Wasser leicht löslich. 0,1016 g brauchten zur Neutralisation 0,0385 g NaOH. Daraus berechnet sich für eine zweibasische Säure das Molekulargewicht 212. Die mit

Digitized by Google

Salzsäure angesäuerte Lösung schied nach dem Eindampfen die freie Säure wieder ab. Sie hatte wie vorher den Schmelzp. 198—200°.

Das Filtrat von den Bleisalzen, aus denen diese Säuren gewonnen waren, wurde mit Schwefelwasserstoff entbleit und auf 10 ccm eingedampft, mit 30 ccm konz. Salzsäure versetzt und zum Krystallbrei verdampft. Dann wurde das ausgeschiedene Chlorkalium scharf abgesaugt und mit konz. Salzsäure gedeckt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade, zuletzt im Vakuum über Kali zur Trocknè gebracht. Es hinterblieben 1,78 g Substanz, von der 0,1742 g 0,0762 g Chlor enthielten, welches, da die Substanz kalkfrei war, nur als Chlorkalium vorhanden sein konnte. Auf 0,1742 g macht das 0,1642 g Chlorkalium. Darin waren also 0,0140 g organischer Substanz vorhanden, in 1,78 g also 0,14 g. Das Gemisch wurde in 5 ccm Wasser gelöst und mit 0,4 g Phenylhydrazin und 0,7 g Eisessig $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es entstand nur eine in Alkohol leicht lösliche Schmiere, aber kein schwerlösliches Phenylhydrazid. Auch hier waren also keine weiteren Zuckersäuren oder Mesoweinsäure nachgewiesen.

Da Zuckersäuren bei stärkerem Erhitzen leicht in Lactonformen übergehen und beim Eindampfen Zersetzungen eintreten, wurde bei einem Teil der Versuche nur im Vakuum eingedampft. Die Lösungen blieben heller, doch wurden weder andere Stoffe noch eine Veränderung in den Mengenverhältnissen der bereits aufgefundenen beobachtet.

Zur Bestimmung der Kohlensäure und Ameisensäure wurden 2,84 g Muconsäure in einem mit Korkstopfen verschlossenen Pulverglase oxydiert, welches in einer Kältemischung stand, die auf der Maschine geschüttelt wurde. Die Permanganatlösung wurde aus einem Tropftrichter hinzugegeben, der mit einem den Stopfen durchsetzenden Glasrohr durch einen Schlauch verbunden war. Während des Versuchs wurde mittels zweier weiteren Glasröhren

Digitized by Google

durch die Lösung ein kohlensäurefreier Luftstrom gesaugt, der alsdann ein System von U-Rohren zum Trocknen und zur Absorption der Kohlensäure durchstrich. Sämtliche Reagenzien, wie auch das Wasser, wurden auf Kohlensäurefreiheit geprüft. Im ersten Natronkalkrohr waren nur 0,0143 g Kohlensäure absorbiert, das zweite änderte sein Gewicht nicht.

Nach Beendigung der Oxydation wurde die Lösung mittels Pukallfilters vom Braunstein getrennt, wobei jedenfalls nur sehr wenig Kohlensäure verloren gegangen sein könnte, und in einen Glaskolben gebracht. Durch eine Bohrung des Stopfens führte ein Glasrohr bis zum Boden, durch welches kohlensäurefreie Luft eingeleitet werden konnte, durch die andere ein Glasrohr zu einem Schlangenkühler, der luftdicht an eine Saugflasche angeschlossen war. Das Ansatzrohr der Saugflasche war mit zwei 60 cm langen Röhren mit Barytwasser verbunden. Die Lösung wurde mit der zur Bindung des Kalis nötigen Menge konz. Schwefelsäure — 33 MM. = 3,23 g — angesäuert und durch das ganze System $^3/_4$ Stunden lang kohlensäurefreie Luft gesaugt. Die Kohlensäure wurde fast vollständig im ersten Barytwasserrohr absorbiert, bei 5 Versuchen wurden 1,20—2,00 g $BaCO_3$, entsprechend 0,27—0,45, im Mittel 0,33 g CO_2, gefunden, zuzüglich der im Natronkalkrohr absorbierten Menge 0,34 g oder 7,7 MM. auf 2 g oder 14 MM. oxydierter Muconsäure.

Nach dem Austreiben der Kohlensäure wurde evakuiert und der Kolben im Wasserbade auf 50° erhitzt, bis fast alles in die Saugflasche überdestilliert war. Das wäßrige Destillat brauchte zur Neutralisation 72 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge. Der Rückstand im Kolben wurde mit 100 ccm Wasser verdünnt und nochmals 110 ccm abdestilliert, welche 17,2 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge verbrauchten. Dies wurde nochmals wiederholt, das Destillat, 100 ccm, neutralisierte 12,8 ccm $^n/_{10}$-Lauge. Im ganzen wurden also 102 ccm $^n/_{10}$-Lauge verbraucht, entsprechend 0,47 g Ameisensäure.

Digitized by Google

Die neutralisierten Destillate wurden auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, der Rückstand in 3 g konz. Schwefelsäure und 5 g Wasser gelöst und 3 ccm überdestilliert, die beim Schütteln mit Quecksilberoxyd und Filtrieren nach einiger Zeit ein schwerlösliches Salz in glänzenden Blättchen und beim Erwärmen metallisches Quecksilber ausschieden. Zum quantitativen Nachweise der Ameisensäure wurden bei einem anderen Versuche 500 ccm des Destillates mit $^n/_5$-Barytlauge titriert. Verbraucht wurden 32,5 ccm = 0,7390 g Bariumformiat. Beim Eindampfen blieben 0,7327 g Bariumformiat zurück. Das Salz wurde aus wenig Wasser umkrystallisiert. 0,2526 g gaben beim Glühen 0,2191 g $BaCO_3$, entsprechend 60,37 Proz. Ba. Berechnet für $C_2H_2O_4Ba$ 60,41 Proz. Andere Säuren als Ameisensäure waren also nicht vorhanden.

Zur Neutralisation der Destillate wurden bei 4 Oxydationen 120—170,8, im Mittel 143 ccm $^n/_{10}$-Lauge verbraucht, entsprechend 0,47—0,74, im Mittel 0,65 g Ameisensäure oder 14 MM. auf 2 g oder 14 MM. oxydierter Muconsäure.

Dies ist aber noch nicht alle gebildete Ameisensäure, da vom Anfang bis zum Ende der Destillation annähernd gleich große Mengen übergingen; vielleicht entstand auch die Ameisensäure erst bei der Destillation aus anderen Körpern.

Oxysäuren spalten bekanntlich beim Destillieren mit Schwefelsäure Ameisensäure ab, ebenso auch Oxalsäure[1]). Andererseits war freie Schwefelsäure hier nicht vorhanden, da die zugesetzte Menge gerade zur Bindung des vorhandenen Kali ausreichte. Die Menge der Ameisensäure ist auch zu groß, als daß ihr Entstehen auf die Zersetzung von Oxysäuren oder Oxalsäure zurückzuführen wäre.

---

[1]) Schulze, Jahresber. 1862, 284.

Digitized by Google

Die vom ameisensauren Natron abdestillierte Lösung reagierte neutral, sie reduzierte Fehlingsche und ammoniakalische Silberlösung sehr stark; es gelang aber auf keine Weise, den reduzierenden Körper zu isolieren. Bei der Destillation, selbst unter Anwendung einer Kolonne, ging er von Anfang bis zu Ende in gleich großen Mengen über.

Aus 100 MM. oxydierter Muconsäure wurden im Mittel aus 12 Versuchen erhalten: 21 MM. Oxalsäure und 11 MM. Traubensäure; daneben in sehr geringer Menge Schleimsäure, sowie zwei nicht identifizierte krystallisierte Säuren, sonst nur sirupförmige Produkte, die keine faßbaren Abkömmlinge lieferten. Andere Zuckersäuren und Mesoweinsäure konnten nicht nachgewiesen werden.

Im Mittel aus 5 weiteren Versuchen wurden 55 MM. Kohlensäure und 100 MM. Ameisensäure gewonnen, außerdem konnte die Anwesenheit flüchtiger neutraler Körper, welche ammoniakalische Silberlösung reduzierten, festgestellt werden.

Oxydation der Muconsäure mit Natriumchlorat und Osmiumsäure.

2,84 g = 20 MM. Muconsäure wurden mit Natronlauge neutralisiert, die Lösung auf 60 ccm verdünnt, mit 3—6 g Natriumchlorat und 0,015 g Osmiumsäure versetzt und mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert. Eine geringe Menge Muconsäure fiel aus, die sich bei 40 bis 50° nach kurzer Zeit wieder löste. Nach Zugabe von 1 ccm Eisessig blieb die Trübung längere Zeit bestehen. Die Lösung wurde im Thermostaten bei 40—50° gehalten, bis, im allgemeinen nach einigen 20 Stunden, aber, je nach den Versuchsbedingungen, manchmal auch erst nach Tagen, eine mit dem doppelten Volum Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von konz. Salzsäure nach kurzer Zeit keine Muconsäure mehr abschied.

Die Lösung wurde in einer flachen Schale bei Zimmertemperatur verdunstet. Der mit wenig Wasser behan-

Digitized by Google

delte Rückstand ließ 1,7—2,6, im Mittel 2,4 g Natronsalze I zurück. Sie bestanden hauptsächlich aus schleimsaurem Natron, verunreinigt durch oxalsaures, traubensaures, idozuckersaures Natron, Natriumchlorat und Natriumchlorid.

21,5 g von mehreren Oxydationen wurden mit 120 ccm 10prozentiger Salzsäure innig verrieben und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde die ungelöste Schleimsäure abgesaugt und mit Wasser gedeckt. Erhalten wurden 10,0 g Schleimsäure a vom Schmelzp. 218—219°. (Identifizierung s. S. 311.)

Das mit Ammoniak neutralisierte Filtrat wurde auf 200 ccm verdünnt und mit 30 ccm 10prozentiger Calciumacetatlösung versetzt. Nach 12 Stunden hatten sich 3,13 g Kalksalze A abgeschieden.

Diese wurden mit 10 ccm 10prozentiger Salzsäure über Nacht behandelt. Es blieben 1,85 g aschehaltiger Schleimsäure b vom Schmelzp. 213—215° zurück. (Identifizierung s. S. 313.)

Das Filtrat gab, mit Ammoniak neutralisiert, 1,00 g Kalksalze A_1. Diese wurden nach Döbner in 30 ccm 10prozentiger Salzsäure gelöst; die auf $^1/_2$ Liter verdünnte Lösung wurde kochend mit Ammoniak übersättigt, gleich danach mit Essigsäure angesäuert und vom ausgeschiedenen oxalsauren Kalk abfiltriert. Erhalten wurden 0,49 g fast reines Calciumoxalat. 0,2329 g gaben 0,0852 CaO = 36,58 Proz., berechnet 38,39 Proz. für $CaC_2O_4.H_2O$.

Aus dem Filtrat schieden sich nach 3 Tagen 0,12 g traubensaures Calcium ab. 0,1155 g verloren bei 170 bis 180° 0,0315 H_2O und gaben 0,0249 CaO, entsprechend 27,28 Proz. H_2O und 21,56 Proz. CaO; berechnet für $C_4H_4O_6Ca.4H_2O$ 27,69 Proz. H_2O und 21,55 Proz. CaO.

Das Filtrat vom traubensauren Calcium wurde mit Ammoniak neutralisiert und stark eingedampft. Nach mehreren Tagen schieden sich 0,12 g Kalksalz A_2 ab, die sich in einer Lösung von 1 g Kupfernitrat in 2 ccm Wasser in der Wärme leicht lösten. Aus der filtrierten

Digitized by Google

Lösung krystallisierten nach einigen Tagen 0,07 g und nach längerem Stehen noch 0,03 g bläuliches idozuckersaures Kupfer. (Identifizierung s. S. 314.)

Das Filtrat von den Kalksalzen A_2 wurde mit Salzsäure angesäuert, auf dem Wasserbade zur Trocke gebracht, der Rückstand mit Aceton erschöpft und das Aceton verdunstet. Aus den hinterbleibenden 0,5 g Sirup konnten durch $1^1/_2$ stündiges Erwärmen mit 2 ccm Wasser, 0,1 g Phenylhydrazin und 0,15 g Eisessig auf dem Wasserbade 0,07 g Idozuckersäurephenylhydrazid vom Schmelzp. 214—215° gewonnen werden. (Identifizierung s. S. 314.)

Aus dem Filtrat von den Kalksalzen A_1 konnte bei gleicher Behandlung 0,25 g Sirup, der kein schwerlösliches Phenylhydrazid gab, abgeschieden werden.

Das Filtrat von den Kalksalzen A gab nach dreitägigem Stehen nochmals 0,30 g Kalksalz B, das sich bei 170—180° bräunte und nach kurzer Zeit schon eine Gewichtsabnahme von 30,5 Proz. erlitt. Geglüht gaben 0,1670 g 0,0231 CaO, entsprechend 13,83 Proz. Es wurde daher vermutet, daß unreines idozuckersaures Calcium vorläge. Der Rest des Salzes wurde deshalb in eine heiße Lösung von 0,5 g Kupfernitrat in 1 ccm Wasser eingetragen, in der es sich schnell löste. Aus der filtrierten Lösung hatten sich am anderen Tage 0,14 g idozuckersaures Kupfer abgeschieden. (Identifizierung s. S. 314.)

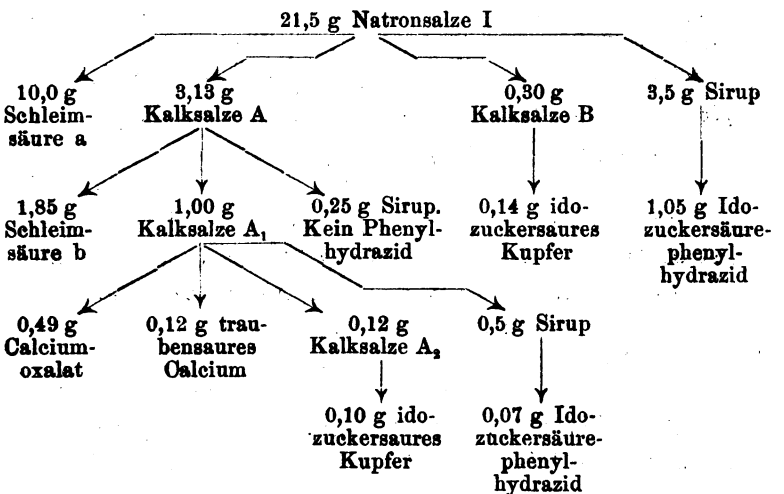
Das Filtrat vom Kalksalz B wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure eingedampft und der Trockenrückstand mit Aceton erschöpfend ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Acetons blieben 0,39 g Substanz, die teilweise aus leichtflüssigem hellen Sirup, teilweise aus einer dunkleren Schmiere bestand. Versuche aus dem mit Ammoniak oder Natronlauge neutralisierten Sirup durch Eintragen in eine heiße Kupfernitratlösung idozuckersaures Kupfer zu erhalten, ergaben nur eine sehr geringe Menge davon, dagegen gelang die Abscheidung der Idozuckersäure als Phenylhydrazid.

Digitized by Google

1,9 g des Sirups, 2 g Phenylhydrazin, 2 g 50prozentiger Essigsäure und 5 ccm Wasser wurden 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Phenylhydrazid wurde mit 5 ccm Alkohol auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten abgesaugt und mit 1 ccm Alkohol gedeckt. Erhalten wurden 0,15 g Phenylhydrazid vom Schmelzp. 215—216°.

Die von dem rohen Phenylhydrazid abgesaugte Lösung gab nach 2stündigem Erwärmen unter Zusatz von 5 ccm Wasser binnen 3 Tagen noch 0,29 g Phenylhydrazid vom Schmelzp. 214—216°, und das zur Trockne verdampfte Filtrat weitere 0,1 g vom Schmelzp. 212—213°. Im ganzen wurden also 0,55 g Phenylhydrazid aus 1,9 g Sirup gewonnen. Die Ausbeute aus 3,5 g Sirup würde demnach 1,05 g Phenylhydrazid oder 0,54 g Idozuckersäure betragen. (Identifizierung s. S. 314.)

Die Trennung der Säuren aus den Natronsalzen veranschaulicht folgendes Schema:



Das mit Ammoniak neutralisierte Filtrat von den Natriumsalzen I gab auf Zusatz von 10 ccm 10prozentiger Calciumacetatlösung 0,7—0,9 g Kalksalze II, die nach 3tägigem Stehen abfiltriert wurden. Sie bestanden

Digitized by Google

aus schleimsaurem, idozuckersaurem, traubensaurem und oxalsaurem Calcium.

Versuche aus dem Filtrat von den Kalksalzen noch weitere Stoffe in reinem Zustande zu gewinnen, schlugen fehl. Es wurden nur sirupförmige Säuren in geringer Menge erhalten, welche amorphe Silber- und Baryumsalze gaben und beim Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin keine schwerlöslichen Phenylhydrazide lieferten. (Näheres siehe in der Inauguraldissertation von G. Heyer, Hannover 1919.)

Die Verarbeitung der Kalksalze II wurde wie die der Kalksalze, welche aus den Natronsalzen erhalten wurden, ausgeführt. 1,41 g hinterließen, mit 10 ccm 20 prozentiger Salzsäure 24 Stunden behandelt, 0,45 g nicht vollkommen aschefreier Schleimsäure c, vom Schmelzp. 215—217 (Identifizierung s. S. 313). Das mit Blutkohle entfärbte Filtrat gab nach dem Neutralisieren mit Ammoniak 0,8 g Kalksalze IIa. Diese wurden in warmer Salzsäure gelöst, die heiße Lösung mit Ammoniak neutralisiert, sofort mit Essigsäure wieder angesäuert und heiß filtriert. Der Niederschlag gab, nochmals in gleicher Weise behandelt, 0,06 g oxalsauren Kalk.

0,0583 gaben 0,0222 CaO = 38,08 Proz.
Ber. für $CaC_2O_4.H_2O$ 38,39 Proz.

Die essigsauren Filtrate schieden, auf 50 ccm eingedampft, nach 3 Tagen 0,25 g traubensauren Kalk ab.

0,2308 g verloren bei 170—180° 0,0640 und gaben 0,0497 CaO.

	Ber. für $CaC_4H_4O_6.4H_2O$	Gef.
H_2O	27,69	27,73
CaO	21,55	21,33

Aus dem Filtrat wurden durch Neutralisieren mit Ammoniak nach 3tägigem Stehen noch 0,03 g Kalksalz IIb ausgeschieden, welche 0,02 g idozuckersaures Kupfer gaben (Identifizierung s. S. 314).

Das Filtrat vom Kalksalz IIb wurde auf dem Wasserbade unter Zusatz von Salzsäure zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit Aceton ausgezogen. Nach

Digitized by Google

dem Verdunsten des Acetons blieben 0,7 g Sirup, aus denen 0,05 g Idozuckersäurephenylhydrazid vom Schmelzpunkt 213–214° gewonnen wurden (Identifizierung s. S. 314).

Das Filtrat von den Kalksalzen IIa wurde ebenso behandelt. Das Aceton hinterließ nur wenig schwarzen Sirup, der kein schwerlösliches Phenylhydrazid gab.

Zum weiteren Nachweis, daß außer Schleimsäure und Idozuckersäure keine andere Tetraoxyadipinsäure entstand, wurde der folgende Versuch angestellt. 1,42 g Muconsäure wurde mit der zur völligen Oxydation gerade genügenden Menge, nämlich 1,3 g Natriumchlorat und 0,007 g Osmiumtetroxyd, bei 40° oxydiert. Die Oxydation war erst nach 100 Stunden beendet. In der angegebenen Weise wurden 0,9 g Natriumsalze und 0,05 g Kalksalze abgeschieden. Das Filtrat wurde, um etwa überschüssiges Natriumchlorat zu reduzieren, mit 25prozentiger Ameisensäure versetzt, bis eine Probe aus einer mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Jodkalium kein Jod mehr frei machte.

Die Hälfte der konz. Lösung (3 ccm) wurde mit 1 g Phenylhydrazin und 2 g Eisessig $1^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich innerhalb 24 Stunden eine schwarzbraune schmierige Substanz ab, die sich in Alkohol leicht löste.

Die andere Hälfte der Lösung wurde mit Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und mit Aceton erschöpft. Die Acetonlösung hinterließ 0,4 g Sirup, der, mit essigsaurem Phenylhydrazin erhitzt, ebenfalls nur ein in Alkohol leicht lösliches Produkt gab.

Schleimsäure. 13 g rohe Schleimsäure a (S. 307) wurden in 105 ccm etwa normaler Natronlauge gelöst. Die schwach gelbliche Lösung wurde mit Blutkohle entfärbt und, um Lactonbildung zu vermeiden, unter Kühlung mit 10 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach einstündigem Stehen in Eiswasser hatten sich 11,3 g Schleimsäure abgeschieden, durch Eindunsten der Mutterlauge wurden noch 0,4 g gewonnen.

Digitized by Google

Die Angaben über den Schmelzpunkt der Schleimsäure sind verschieden. Skraup[1]) fand ihn bei 225°, Lippmann[2]) fand bei langsamem Erhitzen 206—208°, bei schnellem 212—215°. Die synthetische Säure wurde mit einer aus Milchzucker hergestellten in demselben Bade erhitzt, beide schmolzen bei 223—224° unter Zersetzung. Ein Gemisch beider Säuren schmolz bei derselben Temperatur. Bei langsamem Erhitzen zeigten beide Präparate den Schmelzp. 214°.

0,1730 g gaben 0,2157 CO_2 und 0,0753 H_2O.

	Ber. für $C_6H_{10}O_8$	Gef.
C	34,27	34,01
H	4,80	4,87

Zur weiteren Kennzeichnung der Säure wurde der Diäthylester nach Malaguti[3]) durch Behandlung mit Alkohol und konz. Schwefelsäure hergestellt. Aus 1 g wurden 1,025 g Ester, 79,8 Proz. der theoretischen Ausbeute, erhalten; nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser 0,62 g vom Schmelzp. 163—164°, der sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht änderte. Malaguti gibt den Schmelzp. 158° an. Nach ihm krystallisiert der Ester in zwei Modifikationen, und zwar aus Alkohol in quadratischen Prismen, aus Wasser jedoch in rhombischen Säulen; beide schmelzen bei 158°, die erste erstarrt wieder bei 132°, die andere bei 122°, um dann schon bei 132° wieder zu schmelzen.

Der hier dargestellte Ester krystallisierte aus Alkohol in dünnen teils zugespitzten, teils gerade abgeschnittenen Blättchen, aus Wasser meist in derberen Prismen. Durch Abdunsten einer konz. Lösung wurden, besonders aus alkoholischer, aber auch aus wäßriger, gut ausgebildete kleine Rhomboëder erhalten, die keinerlei Verschiedenheit aufwiesen. Beide Präparate schmolzen bei 163—164°, erstarrten wieder augenblicklich bei 133° und schmolzen

[1]) Wiener Monatsh. 14, 480 (1893).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 20, 1004 (1887).
[3]) Ann. chim. phys. [2] 63, 86.

Digitized by Google

dann wieder bei 163—164°. Der Ester einer aus Milchzucker gewonnenen Schleimsäure zeigte in allen Stücken genau das gleiche Verhalten. Die Mischprobe beider Ester schmolz bei 163—164°.

Skraup[1]) stellte den Schleimsäureester über die Chlorcalciumverbindung her. Er fand den Schmelzp. 172°. Nach seinem Verfahren wurden bei 3 Versuchen 39,1 bis 58,8 Proz. der berechneten Menge an Ester aus synthetischer Schleimsäure gewonnen. Der Schmelzpunkt des einen Präparates lag bei 163—164°, der des anderen bei 167—169°. Er änderte sich auch beim Umkrystallisieren aus Alkohol nicht, ging aber beim Umkrystallisieren aus Wasser auf 163—164° zurück. Das Wasser gab mit Silbernitrat eine starke Trübung.

Das nach der Vorschrift von Skraup hergestellte Vergleichspräparat aus Milchzuckerschleimsäure zeigte auch zuerst den beim Umkrystallisieren aus Alkohol sich nicht ändernden Schmelzp. 167—169°, der ebenfalls hier nach dem Umkrystallisieren aus Wasser auf 163—164° zurückging. Anscheinend war das von Skraup benutzte Präparat vom Schmelzp. 172° nicht vollkommen frei von Chlorcalcium.

Die kalkhaltige Schleimsäure b (s. S. 307) und c (s. S. 310) wurde ebenfalls als Ester nach Malaguti gekennzeichnet. 1 g Säure gab 0,92 g rohen Ester, beim Umkrystallisieren aus Alkohol blieb etwas Gips zurück; aus dem Filtrat krystallisierten 0,67 g reiner Ester vom Schmelzp. 163° bis 164°. Die Mischung mit einem Vergleichspräparat schmolz bei derselben Temperatur.

Die Gesamtausbeute an Schleimsäure aus 2,84 g = 20 MM. Muconsäure betrug unter normalen Verhältnissen, d. h. bei einer Oxydationstemperatur von 40—50°, 1,19—1,22, im Mittel 1,20 g = 5,7 MM. Auffallend war die Ausbeute bei zwei bei Zimmertemperatur vorgenommenen Versuchen. Im Winter wurden 0,86 g =

[1]) Wiener Monatsh. 14, 1270 (1893).

Digitized by Google

4,1 MM., im Sommer 1,41 g = 6,7 MM. erhalten. Die höchste Ausbeute wurde bei einem Versuche erreicht, der im Sommer bei 40° unter Verwendung von 22,72 g Muconsäure, 40 g Natriumchlorat und 0,12 g Osmiumtetroxyd angestellt wurde. Erhalten wurden 12,35 g Schleimsäure oder 7,3 MM. auf 20 MM. Muconsäure. Die Menge des Natriumchlorats spielt für die Ausbeute an Schleimsäure keine Rolle, wohl aber wird die Reaktionsdauer durch größere Mengen Natriumchlorat erheblich verkürzt.

Bei 40° waren 2,84 g Muconsäure bei Anwendung von 6 g Natriumchlorat schon nach 20 Stunden oxydiert, während bei Anwendung von 3 g Natriumchlorat der gleiche Erfolg erst nach 50 Stunden erreicht war. Die Ausbeute war in beiden Fällen dieselbe, nämlich 1,15 und 1,14 g. Die Oxydation von 1,42 g Muconsäure mit 1,30 g Natriumchlorat und 0,007 g Osminiumtetroxyd war bei 40° erst nach 100 Stunden beendet. Die Ausbeute an Schleimsäure betrug 0,57 g, war also der bei den anderen Versuchen erhaltenen gleich.

r-Idozuckersäure. Die Idozuckersäure wurde teils als Phenylhydrazid (s. S. 306 und 310), teils als Kupfersalz (s. S. 308, 309 und 311) erhalten. Zur Identifizierung beider wurde sowohl aus dem Hydrazid das Kupfersalz, als auch aus dem Kupfersalz das Hydrazid hergestellt.

0,15 g Phenylhydrazid wurden in bekannter Weise in das Kalksalz, 0,047 g, und dieses in das Kupfersalz übergeführt. Erhalten wurden 0,04 g Kupfersalz in bläulichen mikroskopischen Würfeln.

Zur Umwandlung des Kupfersalzes in das Phenylhydrazid wurden 0,05 g mit einem Tropfen Salzsäure in Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das Filtrat vom Schwefelkupfer hinterließ beim Eindampfen 0,03 g hellen Sirup, der mit 0,2 g Phenylhydrazin, 0,3 g Eisessig und 1 ccm Wasser $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, nach dem Erkalten eine braune Masse ausschied. Beim Behandeln mit Alkohol

Digitized by Google

blieben 0,04 g Phenylhydrazid vom Schmelzp. 214—215° zurück.

Fischer und Fay[1]) geben als charakteristisch für die d- und die l-Idozuckersäure ein Kupfersalz an, das mit 2 Molekeln Wasser in bläulichen mikroskopischen Würfeln und Säulen krystallisiert, die sich beim Stehen allmählich, beim Erhitzen auf 120° binnen 6 Stunden unter Wasserverlust tiefblau färben. Das hier erhaltene racemische Kupfersalz zeigte gleiches Verhalten; besonders auffallend war die Blaufärbung beim Erwärmen.

I. 0,0700 g verloren bei 170—180° 0,0047 g und gaben 0,0187 CuO.
II. 0,0128 „ „ „ „ 0,0013 „.
III. 0,0325 „ „ „ „ 0,0037 „ „ „ 0,0084 „.

	Ber. für $C_6H_8O_8Cu.2H_2O$	Gef.		
		I	II	III
H_2O	11,63	6,72	10,16	11,39
CuO	25,68	26,71	—	25,85

Die erste Analyse wurde mit einem Salz ausgeführt, das schon längere Zeit an der Luft gelegen hatte und daher wohl teilweise verwittert war, während zu den anderen frisch bereitetes Material benutzt wurde.

Das Phenylhydrazid der racemischen oder einer der aktiven Idozuckersäuren ist nicht bekannt. Das hier dargestellte Präparat war in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich. Das dunkelgelbe Rohprodukt schmolz unter Zersetzung bei 214—216°. 0,15 g wurden aus 1 g siedendem Phenylhydrazin umkrystallisiert. Wieder gewonnen wurden 0,1 g, die mit Alkohol und Äther gewaschen ein weißes Krystallpulver mit einem Stich ins Gelbliche darstellten. Der Schmelz- und Zersetzungspunkt lag bei 217—218° und änderte sich bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Phenylhydrazin nicht.

0,1557 g eines zweimal umkrystallisierten Präparates gaben 19,6 ccm feuchtes Stickgas bei 17° und 763 mm Druck; entsprechend 14,60 Proz. N, berechnet für $C_{18}H_{22}N_4O_6$ 14,36 Proz.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 1980 (1895).

Digitized by Google

Das charakteristische Kupfersalz spricht sehr für das Vorliegen von Idozuckersäure. Das Phenylhydrazid der Schleimsäure schmilzt erst bei 236—240°, mithin muß das bei 217—218° schmelzende Phenylhydrazid einer anderen Tetroxyadipinsäure angehören, und da es gelang, dasselbe in das Kupfersalz überzuführen und umgekehrt, so ist es sicher, daß beide Abkömmlinge derselben Säure sind. Ein Vergleichspräparat der Fischerschen d- und l-Idozuckersäure konnte leider nicht mehr beschafft werden.

Die Ausbeute an Idozuckersäure war gering; aus 22,7 g Muconsäure wurden nur 1,112 g Phenylhydrazid und 0,24 g Kupfersalz, entsprechend 0,60 g Idozuckersäure, d. h. 3 MM. aus 160 MM. Muconsäure, gewonnen.

Im Ganzen wurden im Mittel aus 7 Versuchen, berechnet auf 100 Mol Muconsäure, erhalten:

32 Mol Schleimsäure,
2 „ Idozuckersäure,
3 „ Oxalsäure,
0,5 „ Traubensäure,

und außerdem ein Gemisch sirupförmiger Säuren, welche nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnten.

II. Über die Einwirkung von alkalischer Bromlösung auf Säureamide;

von *Hans Odenwald.*[1])

(Eingelaufen am 28. Februar 1919.)

Die Einwirkung von Brom und Alkali auf Säureamide führt nach den Untersuchungen von A. W. Hofmann[2]) zu gebromten Säureamiden, welche mit mehr

[1]) Vgl. die Inauguraldissertation. Hannover 1919.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 14, 2725; 15, 407, 752, 977; 16, 558; 7, 1406; 18, 2737.

Digitized by Google

Alkali zunächst in Alkalisalze und beim Erwärmen in Isocyanate übergehen.

1. $CH_3CONH_2 + Br_2 + KOH = CH_3CONHBr + KBr + H_2O$.
2. $CH_3CONHBr + KOH = CH_3CONKBr + H_2O = CH_3N{=}CO + KBr + H_2O$.

Bei Anwesenheit von überschüssigem Amid tritt dieses mit dem Isocyanat zu Alkylacylharnstoff zusammen, während überschüssiges Kali das Isocyanat in Amin überführt.

3. $CH_3.CONH_2 + CONCH_3 = CH_3CO{-}NH{-}CO{-}NHCH_3$.
4. $CH_3.N{=}CO + 2KOH = CH_3NH_2 + K_2CO_3$.

2 Mol Amid, 1 Mol Brom und 2 Mol Kali geben also Acylalkylharnstoff; 1 Mol Amid, 1 Mol Brom und 4 Mol Kali Aminbasen. Als Nebenprodukt hat Hofmann Dibromamine, Stickstoff, Ammoniak, Essigsäure, Ameisensäure, Bromoform und Tetrabromkohlenstoff, sowie namentlich bei den höheren Homologen des Acetamids Nitrile der nächst niederen homologen Säuren beobachtet.)[1]

$$C_5H_{11}CH_2CONH_2 \rightarrow C_5H_{11}CH_2NBr_2 = C_5H_{11}CN + 2HBr.$$

Zur Darstellung des Methylacetylharnstoffs löst Hofmann 2 Mol Acetamid in 1 Mol Brom, entfärbt mit Kalilauge und setzt so lange weiter Kalilauge zu, bis beim Erwärmen keine Rotfärbung mehr eintritt. Die Ausbeuten sind dabei sehr wechselnd.

Es hat sich nun gezeigt[2]), daß man sicher gute Ausbeuten erhält — 75 Proz. der theoretischen —, wenn man einen Überschuß von 10 Proz. Brom anwendet; also 2 Mol Acetamid in $1^1/_{10}$ Mol Brom löst, dann 2 Mol Kali in 10—20prozentiger Lösung auf einmal zugibt und nun erwärmt. Es kommt nämlich nur darauf an, daß die Lösung während der Reaktion nicht alkalisch wird; schon geringe Mengen an überschüssigem Alkali setzen die Ausbeuten stark herab; bei 15—20 Proz. Überschuß sinken sie auf Null. Da nach der Reaktion zugesetztes Alkali

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 1406 (1884).
[2]) Diese Annalen **416**, 228 (1918).

Digitized by Google

die Ausbeute nur entsprechend der eintretenden Verseifung des Methylacetylharnstoffs zu Methylharnstoff herabsetzt, so muß die Reaktion von vornherein in alkalischer Lösung in ganz anderer Richtung verlaufen als in saurer, und es wurden daher Versuche angestellt, näheres darüber zu ermitteln.

An einen mit Tropftrichter und Gaszu- und Ableitungsrohr versehenen Erlenmeyerkolben waren 2 U-Röhren angeschlossen, die mit Eis gekühlt wurden; hieran schlossen sich eine mit 100 ccm verdünnter Salzsäure gefüllte Waschflasche und dann 4 Flaschen mit Barytwasser.

Der Erlenmeyerkolben wurde mit 5,9 g *Acetamid* (100 MM.) und 8 bis 32 g Brom (50—200 MM.) beschickt und ein Strom kohlensäurefreier Luft durchgeleitet. Wenn sich das Acetamid gelöst hatte, wurde 20 Proz. mehr, als zur Bindung des Broms nötig war, an Kali in 18,70prozentiger Lösung, also 120—480 MM., zugegeben. Bei Anwendung von 50—100 MM. Brom trat die Hauptreaktion, stürmisches Aufbrausen, erst in der Wärme ein, bei Anwendung größerer Mengen schon in der Kälte. Die Lösung wurde nun schwach erwärmt und 6—8 Stunden Luft durchgeleitet, um alle Aminbasen in die Salzsäure überzutreiben. Im Anfange zeigten sich geringe Mengen roter Öltropfen, die offenbar aus dem von Hofmann[1]) beobachteten Dibrommethylamin bestanden und später teils zersetzt wurden, teils in die Vorlage übergingen. Hinter der Salzsäurevorlage bildete sich starke weiße Nebel, welche auch das Barytwasser unkondensiert durchstrichen. Im ersten U-Rohr sammelte sich eine nach Ammoniak und Isocyanat riechende Flüssigkeit, das zweite war stets leer. Die mit Salzsäure neutralisierte Flüssigkeit entwickelte Kohlensäure, die in den Barytwasservorlagen aufgefangen wurde. Die Flüssigkeit wurde alsdann fraktioniert, sie ging vollständig zwischen 99,5 und 100° über. Im Fraktionskolben blieb

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 15, 767 (1882).

Digitized by Google

eine zerfließliche Krystallmasse zurück, welche mit dem Eindampfrückstand der Salzsäurevorlage vereinigt wurde und aus einem Gemisch etwa gleicher Teile Ammonium- und Methylammoniumchlorid bestand.

Die alkalische Lösung wurde ebenfalls mit Salzsäure übersättigt, dabei bildeten sich starke, weiße, unkondensierbare Nebel und es entwich Kohlensäure, die in den Barytvorlagen aufgefangen wurde. Dann wurde mit Kali neutralisiert, eingedampft, der Rückstand im Exsiccator getrocknet und mit absolutem Alkohol oder Essigester ausgezogen. Acetamid, gekennzeichnet durch Siedepunkt, Schmelzpunkt und Schmelzpunkt der Mischprobe, ging in Lösung; der Rückstand war frei von organischer Substanz. Bei den Versuchen, bei denen ein größerer Überschuß von Brom verwendet war, trat beim Ansäuern starke Rotfärbung auf. Da noch Acetamid vorhanden war, muß wohl ein Teil des Hypobromits in Bromat übergegangen sein. Bei Anwendung von 150 MM. Brom war kein Acetamid mehr unverändert, dagegen entzog Alkohol dem Bromkalium merkwürdigerweise erhebliche Mengen von Methylacetylharnstoff, der durch seinen Schmelzpunkt und den der Mischprobe gekennzeichnet wurde. Schon bei Anwendung von 125 MM. Brom trat dieser in Spuren auf. Bei Anwendung von 200 MM. Brom war auch dieser verschwunden.

Die weißen Nebel, die in den Salzsäurevorlagen und im Reaktionsgefäß beim Ansäuern entstanden, gingen durch alle Vorlagen hindurch und ließen sich in keinem der vorgelegten Lösungsmittel neutraler, saurer oder alkalischer Natur auflösen. Allerdings kann man etwas in Ammoniak lösen, dabei muß aber stark geschüttelt werden und später findet man nur Spuren organischer Substanz vor. Schließlich wurden der Salzsäureflasche zwei große Kolben angeschlossen. An den Wänden des ersten verdichtete sich der Nebel zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, die mit Hilfe von Essigester, in dem sie sich leicht auflöste, zusammengespült werden konnte und beim Ver-

Digitized by Google

dunsten des Esters zurückblieb. Aus 17,7 g Acetamid wurden nur 0,65 g des Körpers gewonnen. Wenn auch vielleicht ein Teil durch Verdunsten verloren gegangen war, so lehrte doch schon der Augenschein, daß es sich nur um ein in geringer Menge entstandenes Nebenprodukt handelte.

Auch das bereits erwähnte Dibrommethylamin entstand nur in sehr geringer Menge. Durch Destillation der in der gekühlten Vorlage angesammelten Substanz wurden nur 0,3 g aus 5,9 g Acetamid gewonnen. Zur Bestimmung etwa gebildeter permanenter Gase wurden 0,59 g Acetamid, 0,5 g Brom und 7,2 g 18,70prozentiger Kalilauge im Kohlensäurestrom erhitzt und die Gase über Kalilauge aufgefangen. Drei Versuche ergaben 6, 8 und 7,4 ccm. Das wären also auf 5,9 g Acetamid berechnet im Mittel 7,1 ccm Gas. Für feuchten Stickstoff von Zimmertemperatur berechnet 0,08 g, also etwa 3 MM.

Weiter wurden noch besondere Versuche mit 29,5 g Acetamid und 40 g Brom angestellt, um etwa vorhandene leicht flüchtige Flüssigkeiten, vielleicht Acetonitril oder Methylalkohol aufzufinden. Sie verliefen ergebnislos. Blausäure, das Nitril der nächstniederen homologen Säure, hätte sich durch den Geruch bemerklich machen müssen. Symmetrischer Dimethylharnstoff und Methylharnstoff, deren Entstehung leicht erklärlich wäre, konnten ebenfalls nicht aufgefunden werden.

Die Ergebnisse der Versuche sind, soweit sie nicht schon im vorhergehenden angegeben sind, in der folgenden Zusammenstellung aufgeführt.

Angewendet wurden stets 5,9 g = 100 MM. Acetamid.

I. *Brom* 8 g = 50 MM.

Gefunden; CO_2 1,10, 1,18, 1,21, 1,31 g. Mittel 1,20 g = 27,2 MM.
Ammon- und Methylammonchlorid: 0,20, 0,23, 0,25, 0,24 g. Mittel: 0,23 g = 3,8 MM., berechnet für mittleres Molgewicht. 0,23 g = 3,8 MM. des Gemisches gaben 0,10 g = 1,9 MM. $ClNH_4$ und 0,10 g = 1,5 MM. $ClNH_3.CH_3$.
Acetamid: 1,50, 1,45, 1,51, 1,45, 1,60 g. Mittel: 1,50 g = 2,54 MM.
Summe von Acetamid und CO_2 52,6 MM. Verlust an Acetamid 47,4 MM.

Digitized by Google

II. *Brom* 16 g = 100 MM.

Gefunden: CO_2 1,20, 1,32, 1,24 g. Mittel: 1,25 g = 28,4 MM.
$ClNH_4$ + $ClNH_3CH_3$ 0,25, 0,25, 0,25 g. Mittel: 0,25 g = 4,1 MM.
Acetamid: 1,21, 1,30, 1,14 1,30 g. Mittel: 1,25 g = 21,2 MM.
Summe von Acetamid und CO_2 49,6 MM. Verlust 50,4 MM.

III. *Brom* 20 g = 125 MM.

Gefunden: CO_2 1,21, 1,12, 1,35 g. Mittel: 1,22 g = 27,7 MM.
$ClNH_4$ + $ClNH_3CH_3$ 0,25, 0,23, 0,25 g. Mittel: 0,24 g = 3,9 MM.
Acetamid: 1,24.
Summe von Acetamid und CO_2 48,9 MM, Verlust 51,1 MM.

IV. *Brom* 24 g = 150 MM.

Gefunden: CO_2 1,41, 1,35, 1,34 g. Mittel: 1,36 g = 30,9 MM.
$ClNH_4$ + $ClNH_3CH_3$ 0,20, 0,23, 0,22 g. Mittel: 0,22 = 3,6 MM.
Acetamid 0. Methylacetylharnstoff 0,85, 0,95 g. Mittel 0,90 g = 7,8 MM, entsprechend 15,6 MM. Acetamid.
Summe von Acetamid (als Methylacetylharnstoff) und CO_2 46,3 MM. Verlust 53,7 MM.

V. *Brom* 32 g = 200 MM.

Gefunden: CO_2 1,35 g = 30,7 MM.
$ClNH_4$ + $ClNH_3CN_3$ 0,13 g = 2,1 MM.
Acetamid und Methylacetylharnstoff 0, statt dessen Spuren einer gelben Masse.
Summe von Acetamid und CO_2 30,7 MM. Verlust 69,3 MM.

Danach wurden also bei Anwendung von 50 MM. Brom auf 100 MM. Acetamid 27 MM. Acetamid unter Bildung von Kohlensäure zersetzt, denen nach den oben angegebenen Gleichungen 1.—4. 27 MM. Methylamin entsprechen würden. Statt dessen wurden aber nur 1,5 MM. gefunden. Andrerseits erfordert die Bildung von 27 MM. Kohlensäure 27 MM. Brom, während 50 MM. verbraucht wurden. Die fehlenden 23 MM. düften also zur Überführung des fehlenden Methylamins in andere Stoffe verbraucht sein, von denen allerdings nur Dibrommethylamin, Stickstoff und die weißen Nebel in geringer Menge aufgefunden wurden und deren Natur also noch aufzuklären bleibt.

Es scheint hiernach in alkalischer Lösung das Methylisocyanat sich gar nicht oder jedenfalls weit langsamer

Digitized by Google

als in saurer mit Acetamid zu Methylacetylharnstoff zu vereinigen und statt dessen unter Bildung von Kohlensäure und Methylamin zersetzt zu werden, und daß dann das Methylamin leichter als das Acetamid von Hypobromit angegriffen wird, oder daß gar schon gebildetes Acetbromamid sein Brom an das Methylamin abgibt, analog der Bromierung von Anilin und Phenol[1]) und Aminokrotonsäureester[2]) durch Acetbromamid.

Unerklärlich bleibt dann aber das Auftreten von Methylacetylharnstoff bei Anwendung von 150 MM. Brom.

Von den angewendeten 100 MM. Acetamid waren 27 MM. zur Bildung von Kohlensäure verbraucht worden und weitere 25 MM. unverändert wiedergefunden. Die fehlenden 48 MM. sind nun jedenfalls zum großen Teil beim Eindampfen der wäßrigen Lösung durch Verflüchtigung verloren gegangen; denn wie weiter unten gezeigt werden wird, verflüchtigt sich Acetamid beim Eindampfen seiner wäßrigen oder alkoholischen Lösungen oder beim Erhitzen auf dem Wasserbade in erheblicher Menge. Daß aber noch eine andere Ursache des Verlustes in Frage kommt, darauf deuten die weiteren Versuche, bei denen die Menge des Broms und des Alkalis im Verhältnis zum Acetamid vermehrt wurde, um alles Acetamid in Reaktion zu bringen. Das Acetamid wurde in der Tat bei Verwendung der 3 bis 4fachen Menge Brom vollständig zersetzt; aber auffälligerweise blieben die Mengen der Kohlensäure und des Methylamins fast ganz unverändert. Es müssen also noch andere Produkte entstehen, die sich bisher der Beobachtung entzogen haben und bei deren Bildung keine Kohlensäure abgespalten wird.

Da die Ermittelung dieser Produkte Schwierigkeiten bot, wurden einige Versuche angestellt, aus Isovaleramid leichter faßbare Substanzen zu erhalten.

Das Isovaleramid wurde ebenso wie das später gebrauchte Isobutyramid und Propionamid nach der von

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 15, 411 (1882).

[2]) Diese Annalen 318, 371 (1901).

Digitized by Google

Hofmann[1]) angegebenen Methode durch Erhitzen der Ammonsalze im Rohre dargestellt. Die Ammonsalze bereitet man zweckmäßig durch Verreiben der Säuren mit etwas mehr als der berechneten Menge festen Ammoncarbonats. Das Isovalerianat wird dabei pulverig und wird dann sofort in die Röhren gefüllt, da es sonst schmierig wird; das Isobutyrat und Propionat sind von vornherein schmierig und lassen sich schlechter einfüllen. Vor dem Zuschmelzen erhitzt man den Röhreninhalt zum Schmelzen, wobei viel Kohlensäure entweicht. Die beim Fraktionieren der nicht von vornherein krystallisierten Teile des Isovaleramids bei 150—160° übergehenden Destillate kann man wieder durch Neutralisieren mit festem Ammoncarbonat in das Ammonsalz überführen und ebenso beim Isobutyramid die bei 145—146° und beim Propionamid die bei 125—160° siedenden Fraktionen. Das aus Alkohol umkrystallisierte Isovaleramid schmolz bei 132—136°, das Isobutyramid bei 124—128°. Hofmann gibt 126 bezw. 128—129° an.

Einwirkung alkalischer Bromlauge auf Isovaleramid.

5,05 g Isovaleramid (50 MM.), 4 g Brom (25 MM.) und 3,38 g KOH (60 MM.) in etwa 10prozentiger Lösung wurden genau so wie beim Acetamid zur Reaktion gebracht. Die Konzentration der Kalilauge wurde nur halb so stark gewählt, weil das Isovaleramid von konz. Lauge schlecht benetzt wird. Gefunden wurden bei 3 Versuchen an Kohlensäure 0,97—1,03, im Mittel 1,01 g = 23 MM.; an Dibromisobutylamin 0,19—0,22, im Mittel 0,21 g = 0,9 MM.; an Aminbasen 0,11—0,21, im Mittel 0,16 g = 2 MM., für gleiche Teile Ammon- und Isobutylammonchlorid berechnet, und an unverändertem Isovaleramid 3,01—3,23 g, im Mittel 3,12 g = 32 MM. Von den 50 MM. Isovaleramid sind also 23 unter Bildung von Kohlensäure zersetzt worden und 31 wiedergewonnen; ein Verlust, wie beim Acetamid ist also nicht eingetreten.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 15, 977 (1882).

Digitized by Google

Die Ausbeute an Isobutylamin und Dibromisobutylamin ist aber auch hier verschwindend gering. Der Verbrauch an Isovaleramid, Brom und Kali entspricht innerhalb der Fehlergrenzen der Gleichung

$$\underset{25\text{ MM.}}{C_4H_9CONH_2} + \underset{25\text{ MM.}}{Br_2} + 2KOH = \underset{25\text{ MM.}}{C_4H_9NH_2} + CO + 2KBr + H_2O,$$

was aber aus dem Isobutylamin geworden ist, bleibt vollständig rätselhaft. Da hier kein Verlust an Isovaleramid, wohl aber bei den früheren Versuchen ein sehr bedeutender an Acetamid eingetreten war, schien es möglich, daß sich das Acetamid, nicht aber das Isovaleramid, beim Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade verflüchtigt habe: Es wurden daher vergleichende Versuche mit den beiden Amiden sowie auch mit Isobutyramid und Propionamid angestellt, welche diese Annahme in der Tat bestätigen. Je 1 g der Amide wurde I. mit 20 ccm Wasser zur Trockne verdampft, dann II. eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt und III. nochmals mit 20 ccm Wasser eingedampft.

	Verlust an					
	Acetamid		Propionamid		Isobutyramid	Isovaleramid
I	0,35 g	0,38 g	0,14 g	0,16 g	0,05 g	0
II	0,25 g	0,26 g	0,08 g	0,06 g	fast 0	0
III	0,32 g	0,34 g	0,15 g	0,14 g	0,05 g	0
Summe	0,92 g	0,98 g	0,37 g	0,36 g	0,10 g	0

Beim Eindampfen mit je 20 ccm Alkohol betrugen die Verluste an Acetamid etwa $^2/_3$, beim Propionamid etwa $^3/_4$, beim Isobutyramid $^1/_5$ der angegebenen Werte. Die Krystalle von Isovaleramid überzogen sich mit einer dünnen Schicht feiner sublimierter Blättchen.

Einwirkung von Brom und Kali auf Gemische zweier Säurecamide.

Läßt man auf 1 Mol Acetamid 1 Mol Brom und 2 Mol Kali einwirken, setzt dann 1 Mol Isovaleramid zu und erwärmt, so erscheint es zunächst wahrscheinlich, daß sich aus dem Acetbromamid Methylisocyanat bildet und

Digitized by Google

sich mit dem Isovaleramid zu Methylisovalerylharnstoff vereinigt.

$$CH_3CONHBr \rightarrow CH_3N{=}CO + NH_2COC_4H_9 = CH_3NH{-}CO{-}NHC_4H_9.$$

Umgekehrt sollte sich aus Isovaleramid, Brom und Kali und nachher zugesetztem Acetamid Isobutylacetylharnstoff bilden

$$C_4H_9CONHBr \rightarrow C_4H_9N{=}CO + NH_2COCH_3 = C_4H_9NH.CO.NH.COCH_3.$$

Läßt man aber Brom und Kali auf das Gemisch beider Amide einwirken, so können außerdem noch Methylacetylharnstoff und Isobutylisovalerylharnstoff entstehen. Der Versuch hat nun aber ergeben, daß es ganz gleichgültig ist, ob man die Stoffe in der Reihenfolge Acetamid, Brom, Isovaleramid, Kali oder Acetamid, Brom, Kali, Isovaleramid zusammenbringt, oder ob man Acetamid und Isovaleramid vertauscht oder schließlich Brom und Kali gleich auf das Gemisch der Amide einwirken läßt. In allen Fällen entstehen in etwa gleichem Mengenverhältnis hauptsächlich Isobutylisovaleryl- und Isobutylacetylharnstoff, in geringer Menge Methylacetylharnstoff; merkwürdigerweise konnte die vierte mögliche Verbindung, Methylisovalerylharnstoff nicht aufgefunden werden. Daraus geht hervor, daß Acetbromamid auf Isovaleramid und umgekehrt Isovalerylbromamid auf Acetamid bromierend wirken, so daß sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Amiden und ihren Bromsubstituten einstellt. Das ist nicht wunderbar, da wie oben (s. S. 322) erwähnt, die Bromamide auf andere Stoffe bromierend einwirken können. Bemerkenswerter ist es, daß der Methylisovalerylharnstoff nicht in nachweisbaren Mengen entsteht. Das kann nur dadurch erklärt werden, daß das Methylisocyanat sich weniger leicht mit Amiden verbindet als das Isobutylisocyanat und vielleicht auch leichter anderweitig zersetzt wird. Darauf deutet auch die Tatsache, daß der Methylacetylharnstoff ebenfalls nur in geringer Menge auftritt.

Digitized by Google

Ganz analog der Zusammenstellung von Acetamid und Isovaleramid verhalten sich die von Acetamid und Isobutyramid und von Acetamid und Propionamid. Einerlei, in welcher Reihenfolge die Reagenzien zusammengebracht werden, entstehen im ersten Falle Isopropylisobutyrylharnstoff, der allerdings nicht in reinem Zustande isoliert werden konnte, aber wie die Untersuchung der nicht krystallisierenden Mutterlaugen zeigte, in diesen höchst wahrscheinlich vorhanden war, Isopropylacetyl- und wenig Methylacetylharnstoff, im zweiten Falle Äthylpropionyl- und Äthylacetyl- neben wenig Methylacetylharnstoff. Auch hier fehlt im ersten Falle Methylisobutyryl-, im zweiten Methylpropionylharnstoff.

Zur praktischen Darstellung der gemischten Acylalkylharnstoffe ist die Methode wenig geeignet, da die Trennung der verschiedenen Stoffe ganz außerordentlich schwierig und langwierig ist.

Vor der Untersuchung der Einwirkung von Brom und Kali auf die Gemische der Amide wurden aus den einzelnen Amiden die entsprechenden Acylalkylharnstoffe dargestellt, einerseits um das Verhalten der Amide bei der Reaktion kennen zu lernen, sodann um Vergleichsmaterial für die Kennzeichnung der Körper zu bekommen. Diese Versuche sollen mit beschrieben werden, da die Reaktion durchaus nicht so glatt verläuft, wie man nach den Angaben von Hofmann[1]) annehmen könnte. Angewendet wurden in allen Fällen auf 2 Mol Amid 1,15 Mol Brom und 2 Mol Kali, da sich, wie auf S. 317 bemerkt, ein Überschuß von Brom als vorteilhaft erwiesen hatte. Die Konzentration der Kalilauge wird zweckmäßig je nach der Natur der Amide zwischen 10- und 20prozentig gewählt, beim Acetamid und Propionamid ist sie gleichgültig, beim Isobutyramid und Isovaleramid nimmt man besser verdünntere Lauge.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 757, 760 (1882).

Digitized by Google

Isobutylisovalerylharnstoff. Annehmbare Ausbeuten wurden nach vielen Versuchen folgendermaßen erhalten.

5,05 g Isovaleramid werden in 1,4 ccm Brom so weit wie möglich aufgelöst und 28 ccm 10prozentiger Kalilauge unter starkem Schütteln in Anteilen zugelassen. Bei sofortigem Zusatz der ganzen Menge findet man fast alles Amid unverändert vor. Dann erhitzt man etwa 15 Minuten auf dem Wasserbade. Nach kurzer Zeit scheidet sich an der Oberfläche eine Ölschicht ab, die beim Erkalten erhärtet. Diese Kruste, 3,2 g, gibt bei wiederholtem Umkrystallisieren aus 95prozentigem Alkohol 2,3 g Isobutylisovalerylharnstoff vom Schmelzp. 100 bis 104° = 46 Proz. der berechneten Ausbeute. Hofmann[1]) gibt den Schmelzp. 102° an. Der eingedampften wäßrigen Lösung entzieht absoluter Alkohol unverändertes Isovaleramid; nach Umkrystallisieren aus Alkohol 1,4 g. Schmelzp. 132—136°.

Verhalten der Gemische von Acetamid und Isovaleramid gegen Brom und Kalilauge. 40,40 g Isovaleramid wurden in 70,43 g Brom gelöst, 23,60 g Acetamid hinzugefügt und ebenfalls gelöst. Dann wurden 44,79 g Kali in etwa 10prozentiger Lösung in Anteilen unter gutem Schütteln zugesetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Nach beendigter Gasentwicklung wurde abgekühlt, das an der Oberfläche abgeschiedene Öl erstarrte zu einer Kruste, unter der sich weiße Krystalle bildeten. Die feste Masse, 57,82 g, wurde scharf abgesaugt und, wie weiter unten beschrieben, in ihre Bestandteile Isobutylisovaleryl- und Isobutylacetylharnstoff zerlegt.

Das schwach saure Filtrat wurde mit Kali neutralisiert, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit 75 ccm absolutem Alkohol ausgekocht. Die beim Abdampfen des Alkohols zurückgebliebenen 8 g wurden mit 10 ccm absolutem Alkohol ausgekocht und vom ungelösten Bromkalium abfiltriert. Im Filtrat schieden sich

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 15, 758 (1882).

Digitized by Google

sofort Krystalle vom Schmelzp. 160—174° aus, der sich nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 178—181° erhöhte. Die Ausbeute betrug 2,13 g. Die Mischung mit Methylacetylharnstoff zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Das Filtrat vom rohen Methylacetylharnstoff wurde eingedampft; der Rückstand, 5,14 g, erwies sich als ein Gemisch von Isobutylisovalerylharnstoff vom Schmelzp. 100—104° und Isobutylacetylharnstoff vom Schmelzp. 109—114°, welche, wie unten beschrieben, getrennt und durch die unveränderten Schmelzpunkte der Mischungen mit Vergleichspräparaten gekennzeichnet wurden. Die Mengen der beiden Körper ließen sich wegen der Schwierigkeit der Trennung beim Arbeiten mit so kleinen Mengen nicht annähernd genau feststellen.

Die Trennung des Isobutylisovalerylharnstoffs und Isobutylacetylharnstoffs gelang nach vielen mißlungenen Versuchen auf folgende Weise: Das Gemisch wurde gröblich zerrieben und in den Vakuumexsiccator über Kali gebracht, nach einigen Tagen fein gepulvert und völlig getrocknet. 46 g wurden mit 150 ccm Wasser aufgekocht, wobei die Substanz schmolz. Die Lösung wurde durch ein befeuchtetes Faltenfilter mittels Heißwassertrichters filtriert. Alsdann wurde das Filter durchstoßen und das Öl in dem Becherglase, in welchem die Lösung vorgenommen war, aufgefangen. Aus dem Filtrat schieden sich Krystalle ab, die scharf abgesaugt und getrocknet wurden. Das wäßrige Filtrat wurde, gegebenenfalls nach dem Auffüllen auf das ursprüngliche Volum, wieder mit dem erstarrten Öl zum Sieden erhitzt, filtriert und so fort. Zuerst schieden sich aus den wäßrigen Filtraten größere Mengen, etwa 4,8 g Krystalle vom Schmelzp. 100—108° aus. Später wurden die Mengen sehr gering und der Schmelzpunkt sank auf 65—70°. Das dann noch ungelöste Öl, 16,25 g, ergab beim oft wiederholten systematischen Umkrystallisieren aus 95prozentigem Alkohol 11,42 g Isobutylisovalerylharnstoff vom Schmelzp. 100

Digitized by Google

bis 104°. Der Schmelzpunkt des Gemisches mit einem Vergleichspräparat lag bei derselben Temperatur.

Die aus den wäßrigen Lösungen ausgeschiedenen Krystalle vom Schmelzpunkt über 100° wurden vereinigt und derselben Behandlung unterworfen, bis der Schmelzpunkt bei 109—114° lag und sich nun nicht mehr änderte. Die Filter ließen sich leider nur einmal verwenden, da sie so viel von dem Öl aufsaugten, daß sie für dieses durchlässig wurden. Sie wurden daher mit heißem Alkohol ausgezogen, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit dem unter 100° schmelzenden Krystallisationen aus Wasser und den stets sehr geringen Rückständen der wäßrigen Lösung vereinigt und wieder demselben Verfahren unterworfen wie das Rohprodukt, wobei immer diejenigen Krystallisationen vereinigt wurden, welche innerhalb 10° denselben Schmelzpunkt zeigten, bis die Mengen so gering wurden, daß eine weitere Verarbeitung untunlich wurde. Nach 59 Krystallisationen aus Wasser und 23 aus Alkohol, im ganzen also 82 Krystallisationen wurden auf diese Weise 11,42 g Isobutylisovalerylharnstoff und 20,55 g des bei 109—114° schmelzenden Körpers — Isobutylacetylharnstoff —, sowie 2,60 g eines schmierenden Produktes, das nicht weiter gereinigt werden konnte, gewonnen. Der Verlust betrug also 11,43 g. Für das Vorkommen des zu erwartenden Methylisovalerylharnstoffs konnten keinerlei Anzeichen gefunden werden; wenn er also überhaupt entstanden war, konnten die Mengen nur äußerst gering sein.

Auf 59 g Acetamid und 101 g Isovaleramid umgerechnet, wurden so erhalten an Harnstoffgemischen 122,78, 125,80 und 127,05, im Mittel 125,21 g und daraus 54,85, 48,28 und 53,63, im Mittel 52,25 g Isobutylacetylharnstoff und 30,49, 26,42 und 31,92, im Mittel 29,54 g Isobutylisovalerylharnstoff. An Methylacetylharnstoff wurden gewonnen 5,33, 4,70 und 3,60, im Mittel 4,54 g.

Verwendete man die Reagenzien in der Reihenfolge Acetamid, Brom, Kalilauge, Isovaleramid, so beobachtete

Digitized by Google

man folgendes: Das Acetamid löste sich rasch auf, dann wurde unter guter Kühlung die 10prozentige Kalilauge zugesetzt, da ohne Kühlung die Reaktion vorzeitig beginnen würde. Alsdann wurde das Isovaleramid eingetragen. Es entstand eine milchige Trübung, auf dem Wasserbade schied sich an der Oberfläche das ölige Gemisch der Harnstoffe ab. Die weitere Verarbeitung erfolgte wie oben beschrieben. Die Ausbeuten waren nur wenig geringer, bei 2 Versuchen wurden nämlich an Harnstoffgemischen 113,15 und 119,80, im Mittel 116,47 g gewonnen. Hieraus an Isobutylacetylharnstoff 45,42 und 50,11, im Mittel 47,76 g, an Isobutylisovalerylharnstoff 26,54 und 29,85, im Mittel 28,19 g. An Methylacetylharnstoff wurden gewonnen 5,6 und 6,2, im Mittel 5,9 g. Geringere Ausbeuten erhielt man, wenn die Reihenfolge Isovaleramid, Brom, Kalilauge, Acetamid eingehalten wurde. Das Isovaleramid wurde im Brom gelöst und dann tropfenweise die 10prozentige Lauge zugesetzt. Kühlung war hier nicht erforderlich, am Boden schied sich das Isovalerylbromamid als dickes rotes Öl ab; dann wurde das Acetamid zugesetzt und erwärmt. Das Isovalerylbromamid löste sich erst nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade unter Kohlensäureentwicklung auf und statt dessen schied sich an der Oberfläche das ölige Gemisch der Harnstoffe ab. Die Lösung reagierte schwach alkalisch, während sie bei den früheren Versuchen sauer war. Abgesehen von der geringeren Ausbeute waren dieselben Körper in etwa demselben Verhältnis entstanden, es wurden nämlich bei 2 Versuchen gefunden: An Harnstoffgemischen 52,73 und 58,20, im Mittel 55,46 g. Hieraus an Isobutylacetylharnstoff 16,80 und 16,99, im Mittel 16,90 g, an Isobutylisovalerylharnstoff 9,63 und 10,48, im Mittel 10,03 g. An Methylacetylharnstoff wurde nur gerade so viel gewonnen, um den Körper durch den Schmelzpunkt und den der Mischprobe zu kennzeichnen. Dagegen ließ sich unverändertes Isovaleramid nachweisen. Ein Versuch, bei dem der Überschuß an Brom von 15

Digitized by Google

auf 20 Proz. erhöht wurde, ergab auch hier bessere Ausbeuten, nämlich an Harnstoffgemisch 114,3 g, an Isobutylacetylharnstoff 30,86 g, an Isobutylisovalerylharnstoff 19,12 g. Auch hier wurde nur sehr wenig Methylacetylharnstoff, wohl aber Isovaleramid gefunden.

Isobutylacetylharnstoff ist in Alkohol und Äther leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Er krystallisiert in langen, schmalen, sechsseitigen Blättchen. Der Winkel an der Spitze wurde zu 124°, die an den parallelen Kanten gelegenen zu 116°,42′ und 116°,30′ gemessen. Die Auslöschung erfolgt parallel und senkrecht zur Längsrichtung; die Krystalle sind optisch einachsig und gehören wahrscheinlich dem hexagonal-hemiedrischen System an.

Der unscharfe Schmelzp. 109—114° kann nicht durch eine Verunreinigung mit dem isomeren Sekundärbutylacetylharnstoff bedingt sein, da zur Darstellung des Isovaleramids zwar das käufliche Gemisch von Iso- und aktiver Valeriansäure verwendet, das daraus hergestellte Isovaleramid aber optisch völlig inaktiv war. Zu bemerken ist, daß auch die anderen untersuchten Alkylacylharnstoffe einschließlich Methylacetylharnstoff keinen scharfen Schmelzpunkt haben.

I. 0,1849 g gaben 0,3592 CO_2 und 0,1448 H_2O.
II. 0,2221 g „ 0,4317 CO_2 „ 0,1796 H_2O.
III. 0,2405 g „ 35,1 ccm feuchtes Stickgas bei 9° und 779 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_{14}N_2O_2$	Gef. I	II	III
C	53,16	52,98	53,01	—
H	8,86	8,70	8,98	—
N	17,72	—	—	17,91

Zur Unterscheidung von dem isomeren Methylisovalerylstoff wurde der Körper mittels Schwefelsäure zu Isobutylharnstoff und Essigsäure hydrolysiert. Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, wurde zuvor ein Versuch mit Methylacetylharnstoff angestellt.

Digitized by Google

1,16 g Methylacetylharnstoff wurden mit 1 g konz. Schwefelsäure und etwa 20 ccm Wasser unter zeitweiligem Ersetzen des abdestillierten Wassers erhitzt, bis das Destillat nicht mehr sauer reagierte. Dieses wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert, auf 5—10 ccm eingedampft und mit Silbernitrat gefällt; das gefällte Silberacetat wurde gewogen und das Volum des Filtrats gemessen.

Gefunden 1,35 g Silberacetat; unter Berücksichtigung der Löslichkeit korrigiert, 1,66 g. Berechnet 1,67 g. Silber gefunden 64,32 und 64,53 Proz., berechnet für Acetat 64,67 Proz.

1,58 g Isobutylacetylharnstoff gaben 1,28 g Silberacetat; korrigiert 1,64 g; berechnet 1,67 g. Silber gefunden 64,67 und 64,47 Proz., berechnet 64,67 Proz.

Versuche, auch das andere Produkt der Hydrolyse, den Isobutylharnstoff als Nitrat abzuscheiden, gaben hier ebenso wie beim Isobutylisovalerylharnstoff, kein günstiges Ergebnis, während die Spaltung beim Methylacetylharnstoff, wie schon Hofmann[1]) angibt, glatt verläuft.

2,32 g Methylacetylharnstoff wurden mit 2 ccm Salpetersäure (1,4) 2 Minuten aufgekocht. Nach dem Erkalten wurden die Krystalle abgesaugt, mit wenig Alkohol und Äther gedeckt und das Filtrat verdunstet.

Erste Krystallisation 1,75 g, Schmelp. 124—128°, aus den Laugen 0,20 g, Schmelzp. 120—124°, zusammen 1,95 g = 84 Proz. der berechneten Menge.

Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 128—132°. Franchimont[2]) gibt den Schmelzpunkt des Methylharnstoffnitrats zu 126—128° an.

2 g Isobutylisovalerylharnstoff wurden mit 1,3 ccm Salpetersäure (1,4) 2 Minuten aufgekocht. Erst nach mehrtägigem Verweilen im Exsiccator schieden sich Krystalle von Isobutylharnstoffnitrat aus. Erste Krystallisation 1,12 g, Schmelzp. 85—95°, aus Alkohol umkrystallisiert,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 2734 (1881).
[2]) Rec. trav. chim. 3, 220 (1884).

Digitized by Google

Schmelzp. 92—96°. Zweite Krystallisation 0,41 g, Schmelzp. 80—86°, aus Alkohol umkrystallisiert, Schmelzp. 91—95°. Das ölige Filtrat krystallisierte nicht mehr, auf Zusatz von Wasser schied sich sofort eine weiße Masse aus, die in Alkohol gelöst, Krystalle vom Schmelzp. 100—104° lieferte. Durch den Schmelzpunkt der Mischprobe wurden sie als Isobutylisovalerylharnstoff gekennzeichnet. Auch nach 10 Minuten fortgesetztem Erhitzen war noch unveränderter Harnstoff vorhanden. Erst nach 15 Minuten war er vollständig gespalten. Dabei trat aber schon tiefergreifende Zersetzung ein.

3,16 g Isobutylacetylharnstoff gaben bei gleicher Behandlung 2,45 g Isobutylharnstoffnitrat, Schmelzp. 80—90°, nach Umkrystallisieren aus Alkohol Schmelzp. 94—98°. Die Mutterlauge hinterließ beim Verdunsten im Exsiccator 0,49 g Öl, welches nach wochenlangem Stehen erst auf Zusatz von Wasser Krystalle von Isobutylacetylharnstoff abschied. Schmelzpunkt der aus Alkohol krystallisierten Substanz 109—114°. Schmelzpunkt der Mischprobe ebenso.

Das Isobutylharnstoffnitrat gab mit Diphenylaminschwefelsäure intensive Blaufärbung, mit Kalilauge keinen Geruch nach Aminbasen.

Äthylpropionylharnstoff erhält man aus Propionamid in 71 Proz. der berechneten Ausbeute, wenn man genau nach der für die Darstellung des Methylacetylharnstoffs gegebenen Vorschrift[1]) arbeitet. Der Schmelzpunkt wurde bei 97—100° beobachtet. Hofmann[2]) gibt 100° an.

Verhalten der Gemische von Propionamid und Acetamid gegen Brom und Kalilauge. 14,6 g Propionamid und 11,8 g Acetamid wurden in 11,05 ccm Brom gelöst, 22,4 g Kali in etwa 20prozentiger Lösung ohne Kühlung auf einmal zugesetzt und die Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der lebhaften Kohlensäureentwicklung

[1]) Diese Annalen **416**, 228 (1918).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 754 (1882).

Digitized by Google

und Erkalten wurden die ausgeschiedenen Krystalle scharf abgesaugt. Die Mutterlauge ergab beim Eindampfen auf die Hälfte eine zweite Krystallisation. Die Krystalle, 17,51 g, wurden, wie weiter unten beschrieben, in ihre Bestandteile Äthylpropionyl- und Äthylacetylharnstoff, zerlegt.

Dann wurde das Filtrat mit Kalilauge neutralisiert, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit 25 ccm absolutem Alkohol ausgekocht. Der Trockenrückstand der alkoholischen Lösung, 3,1 g, wurde mit 5 ccm absolutem Alkohol ausgekocht. Ungelöst blieb etwas Bromkalium, die Lösung schied sofort Krystalle von Methylacetylharnstoff aus, die nochmals umkristallisiert bei 178—181° schmolzen. Die Ausbeute betrug 1,20 g. Das Filtrat vom rohen Methylacetylharnstoff gab beim Eindampfen ein Gemisch von Äthylacetyl- und Äthylpropionylharnstoff, das, wie unten beschrieben, in seine Bestandteile zerlegt wurde. Die Ausbeuten wurden der Schwierigkeit der Trennung so kleiner Mengen wegen nicht bestimmt.

Zur Trennung des Äthylacetyl- und Äthylpropionylharnstoffs wurden die scharf abgesaugten Krystalle im Vakuumexsiccator getrocknet. 17 g wurden systematisch aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, bis der sich nicht mehr ändernde Schmelzpunkt des Äthylacetylharnstoffs — 124—129° erreicht war. Die Mutterlaugen wurden zur Trockne verdampft und der Rückstand systematisch aus Wasser umkrystallisiert, bis er den Schmelzp. 97—100° des Äthylpropionylharnstoffs zeigte. Nach 39 Krystallisationen aus Alkohol und 6 Krystallisationen aus Wasser wurden so 11,66 g Äthylacetylharnstoff und 1,83 g Äthylpropionylharnstoff gewonnen. Für das Vorkommen des zu erwartenden Methylpropionylharnstoffs konnten auch hier keinerlei Anzeichen gefunden werden.

Bei zwei Versuchen wurden, auf 59 g Acetamid und 73 g Propionamid berechnet, gefunden an Harnstoffgemisch 87,55 und 87,30, im Mittel 87,43 g. Daraus an Äthylacetylharnstoff 60,05 und 52,60, im Mittel 56,33 g,

Digitized by Google

an Äthylpropionylharnstoff 9,42 und 9,05, im Mittel 9,24 g. Außerdem an Methylacetylharnstoff 6,0 und 4,7, im Mittel 5,35 g.

Bringt man die Reagenzien in der Reihenfolge Acetamid, Brom, Kalilauge, Propionamid zusammen, so muß man verdünnte, etwa 10prozentige Kalilauge anwenden und diese unter Kühlung zusetzen; im übrigen verläuft die Reaktion wie oben beschrieben.

Auf 59 g Acetamid und 73 g Propionamid berechnet, wurden gefunden 84,20 g Harnstoffgemisch, daraus 51,99 g Äthylacetylharnstoff und 8,31 g Äthylpropionylharnstoff. Außerdem 3,2 g Methylacetylharnstoff. Für die Reihenfolge Propionamid, Brom, Kalilauge, Acetamid gilt gleichfalls das eben gesagte, die Ausbeuten sind hier etwas schlechter.

Bei zwei Versuchen wurden gefunden an Harnstoffgemisch 66,20 und 64,25, im Mittel 65,23 g; daraus an Äthylacetylharnstoff 31,64 und 31,23, im Mittel 31,44 g, an Äthylpropionylharnstoff 6,21 und 4,63, im Mittel 5,42 g. An Methylacetylharnstoff wurden nur geringe Mengen gefunden.

Äthylacetylharnstoff schmilzt bei 124—129°. Leukkart[1]) gibt den Schmelzp. 120° an. Er löst sich in kaltem Wasser leicht, weniger in Alkohol, schwer in Äther. Die optisch einachsigen Krystalle bilden innig verwachsene Drusen, die zu unregelmäßigen Stücken zerbrechen; darunter sind viele, die der Bruchform des Kalkspats als Rhomboeder gleichen; man kann mit einer gewissen Sicherheit auf hexagonales System schließen, auch schon infolge der nahen Verwandtschaft mit dem oben beschriebenen Isobutylacetylharnstoff. Die Auslöschung auf den Rhomboederflächen erfolgt schief zu den Kanten.

I. 0,2108 g gaben 0,3552 CO_2 und 0,1538 H_2O.
II. 0,2170 g „ 0,3672 CO_2 „ 0,1553 H_2O.
III. 0,2033 g „ 38 ccm feuchtes Stickgas bei 15° und 754 mm Druck.

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 21, 32 (1880).

Digitized by Google

	Ber. für $C_5H_{10}N_2O_2$	Gef. I	II	III
C	46,15	45,95	46,15	—
H	7,69	8,10	7,95	—
N	21,54	—	—	21,61

Bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure gaben 1,30 g 1,21 g, korrigiert 1,62 g Silberacetat, berechnet 1,67 g. Silber gefunden 64,35 und 64,38 Proz., berechnet 64,67 Proz. Die Versuche, durch Hydrolyse des Äthylpropionyl- und des Äthylacetylharnstoffs zum Äthylharnstoffnitrat zu gelangen, führten zu folgenden Ergebnissen.

1,44 g Äthylpropionylharnstoff wurden mit 1,3 ccm Salpetersäure (1,4) 2 Minuten gekocht. Im Exsiccator schieden sich im Verlauf einiger Wochen 0,50 g Krystalle vom Schmelzp. 54—59° aus. Leuckart[1]) gibt den Schmelzpunkt des Äthylharnstoffnitrats unterhalb 60° an.

1,30 g Äthylacetylharnstoff gaben bei derselben Behandlung 0,23 g Krystalle vom Schmelzp. 53—58°. Das Gemisch mit dem Nitrat aus Äthylpropionylharnstoff schmolz bei 53—59°. Die Körper gaben mit Diphenylamin-Schwefelsäure starke Blaufärbung, mit Kali keinen Geruch nach Aminbasen.

Isopropylisobutyrylharnstoff. Die Angaben von Hofmann[2]) zeigen schon, daß die Darstellung des Isopropylisobutyrylharnstoffs große Schwierigkeiten hat. Nach vielen Versuchen ergab sich folgende Arbeitsweise als zweckmäßig:

8,7 g Isobutyramid wurden in 2,88 ccm Brom gelöst und 2,8 g Kali in 10prozentiger Lösung tropfenweise unter guter Kühlung hinzugesetzt. Dann wurde die gelbe Lösung aufs Wasserbad gebracht; wenn Rötung eingetreten war, wurde dieselbe Menge Kalilauge zugesetzt. Beim Erkalten schieden sich nur wenig Krystalle aus. Ohne diese zu entfernen, erschöpfte man die Lösung mit Äther. Aus der ätherischen Lösung schieden sich als-

[1]) a. a. O. S. 13.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 15, 756 (1882).

Digitized by Google

bald 0,63 g Krystalle, Diisopropylharnstoff, aus, die, zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, bei 182—186° schmolzen. Hofmann gibt den Schmelzp. 192° an. Das Filtrat hinterließ beim Verdampfen 2,71 g rohen Isopropylisobutyrylharnstoff vom Schmelzp. 76—82°. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden 1,93 g vom Schmelzp. 82—86° gewonnen, entsprechend 22,44 Proz. der berechneten Menge. Hofmann gibt den Schmelzpunkt 86° an. Aus dem Rückstand der mit Kali neutralisierten und eingedampften Lösung konnte durch Ausziehen mit absolutem Alkohol noch unverändertes Isobutyramid vom Schmelzp. 124—128° abgeschieden werden.

Verhalten der Gemische von Isobutyramid und Acetamid gegen Brom und Kalilauge. 17,4 g Isobutyramid und 11,8 g Acetamid wurden in 11,05 ccm Brom gelöst, 22,37 g Kali in 10prozentiger Lösung hinzugesetzt und die Lösung aufs Wasserbad gebracht. Unter starker Kohlensäureentwicklung schied sich an der Oberfläche eine auch nach Tagen nicht erstarrende Ölschicht ab. Nun wurde das Gemisch mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Schicht krystallisierten sofort 0,73 g Diisopropylharnstoff, vom Schmelzp. 160—162°, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 182—186° schmolzen und durch den unveränderten Schmelzpunkt der Mischprobe gekennzeichnet wurden. Die ätherische Mutterlauge hinterließ beim Verdunsten 20,17 g eines dicken Öles, aus dem, wie weiter unten angegeben, Isopropylacetylharnstoff gewonnen wurde, und das wahrscheinlich auch Isopropylisobutyrylharnstoff enthielt. Die wäßrige Lösung wurde genau so, wie auf S. 327 beschrieben, neutralisiert und eingedampft. Absoluter Alkohol entzog dem Bromkalium 4 g hauptsächlich organische Substanz, aus welcher 1,63 g Methylacetylharnstoff vom Schmelzp. 178 bis 181° und ein dickes Öl gewonnen wurden, aus dem sich im Exsiccator wenig Krystalle von Isopropylacetylharnstoff abschieden, der durch den Schmelzpunkt und den der Mischprobe erkannt wurde.

Digitized by Google

Das oben erwähnte, beim Ausziehen des Reaktionsproduktes mit Äther gewonnene Öl, 20,17 g, schied im Exsiccator nach kurzer Zeit 6,45 g große schöne Krystalle vom Schmelzp. 63—70° aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 5,97 g vom Schmelzp. 68—72° ergaben. Diese Substanz erwies sich durch die Analyse als Isopropylacetylharnstoff. Das abgesaugte Öl gab trotz langem Stehen im Exsiccator keine Krystalle mehr und war auch durch Behandlung mit verschiedenen Lösungsmitteln nicht zur Krystallisation zu bringen. Die weiter unten beschriebene Untersuchung macht es wahrscheinlich, daß es zum großen Teil aus Isopropylisobutyryl- und Isopropylacetylharnstoff bestand.

Bei zwei Versuchen wurden, auf 87 g Isobutyramid und 59 g Acetamid berechnet, an Harnstoffgemischen gefunden 104,50 und 95,75, im Mittel 100,15 g. Daraus an Isopropylacetylharnstoff 29,85 und 35,10, im Mittel 32,48 g, an Diisopropylharnstoff 2,05 und 2,95, im Mittel 2,50 g und an nicht krystallisierbarem Öl 68,60 und 54,10, im Mittel 61,35 g. An Methylacetylharnstoff wurden 8,15 und 8,70, im Mittel 8,43 g gewonnen.

Die Versuche mit anderer Reihenfolge der Reagentien verliefen ganz ähnlich. Bei einem Versuch mit der Reihenfolge Acetamid, Brom, Kali, Isobutyramid wurden 93,70 g öliges Harnstoffgemisch gefunden. Daraus gewonnen 25,60 g Isopropylacetylharnstoff, 1,95 g Diisopropylharnstoff, nicht krystallisierbares Öl 63,20 g. Außerdem 5,6 g Methylacetylharnstoff. Dagegen ergaben 2 Versuche mit der Reihenfolge Isobutyramid, Brom, Kali, Acetamid an Harnstoffgemischen 55,00 und 52,30, im Mittel 53,65 g, daraus an Isopropylacetylharnstoff 14,72 und 8,60, im Mittel 11,66 g, an Diisopropylharnstoff 2,87 und 1,0, im Mittel 1,94 g, an unkrystallisierbarem Öl 33,99 und 36,60, im Mittel 35,45 g. Methylacetylharnstoff wurde nicht beobachtet, dagegen wurde analog wie bei den entsprechenden Versuchen mit Isovaleramid und Acetamid in der wäßrigen Mutterlauge unverändertes Isobutyramid gefunden.

Digitized by Google

Isopropylacetylharnstoff schmilzt bei 68—72°, bei längerem Aufbewahren werden die Krystalle oberflächlich ölig. In kaltem Wasser sind sie schwer, in heißem, sowie im Alkohol und Äther leicht löslich. Die Krystalle sind optisch einachsig, die chemische Verwandtschaft mit Isobutylacetyl- und Äthylacetylharnstoff läßt auf das hexagonale System schließen.

I. 0,2065 g gaben 0,3773 CO_2 und 0,1589 H_2O.
II. 0,2890 g „ 49,80 ccm feuchtes Stickgas bei 18° und 758 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_{12}N_2O_2$	Gef. I	Gef. II
C	50,00	49,83	—
H	8,33	8,55	—
N	19,44	—	19,75

Bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure gaben 1,44 g 1,31, korrigiert 1,62 g Silberacetat; berechnet 1,67 g. Silber gefunden 64,44 und 64,38 Proz.; berechnet für Acetat 64,67 Proz.

1,72 g Isopropylisobutyrylharnstoff wurden mit 1,3 ccm Salpetersäure (D 1,4) 2 Minuten erhitzt. Nach längerem Stehen im Exsiccator schieden sich 1,12 g Krystalle vom Schmelzp. 100—105° aus, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 103—108°. Die Mutterlauge blieb auch auf Zusatz von Wasser ölig.

1,44 g Isopropylacetylharnstoff gaben bei gleicher Behandlung 0,83 g Krystalle vom Schmelzp. 98—104°, deren Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 103—109° stieg. Das Gemisch mit dem bei 103—108° schmelzenden Nitrat aus Isopropylisobutyrylharnstoff schmolz bei 103—109°. Die Körper gaben mit Diphenylamin-Schwefelsäure starke Bläuung, mit Kali keinen Geruch nach Aminbasen, bestehen also jedenfalls aus Isopropylharnstoffnitrat.

Da bei der Einwirkung von Brom und Kali auf die Gemische von Acetamid und Isobutyramid ein großer Teil der Produkte nicht zum Krystallisieren zu bringen war, wurden die Öle der Hydrolyse mittels Schwefel-

Digitized by Google

säure und Salpetersäure unterworfen, um wenigstens einen Anhalt zu gewinnen, welche Stoffe darin enthalten waren.

I. Öl von dem Versuche Isobutyramid, Acetamid, Brom Kali.

Hydrolyse mit Schwefelsäure. 2 g Öl gaben 1,15 g Silbersalz, korrigiert etwa 1,46 g. Von dem Silbersalz wurde ein aliquoter Teil in verdünnter Salpetersäure gelöst, ungelöstes Bromsilber abfiltriert und gewogen. Die Lösung wurde im Tiegel eingedampft und geglüht.

I. 0,2517 g gaben 0,0265 AgBr und 0,1297 Ag.
II. 0,1528 g „ 0,0162 AgBr „ 0,0789 Ag.

	I	II
AgBr	10,5	10,6
Ag im organischen Silbersalz	57,59	57,76

Ag berechnet für Acetat 64,47, für Isobutyrat 55,38 Proz.

Hydrolyse mit Salpetersäure. 3 g Öl gaben 2,03 g Isopropylharnstoffnitrat, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 1,68 g vom Schmelzp. 104—108°; gekennzeichnet durch den Schmelzpunkt der Mischprobe.

Die Ergebnisse sind mit denen, die erhalten wurden bei der Analyse von je 2, bzw. 3 g der Öle von den Versuchen Acetamid, Brom, Kali, Isobutyramid II und Isobutyramid, Brom, Kali, Acetamid III hierunter zusammengestellt.

	Isopropylharnstoffnitrat	Silbersalz	AgBr Mittel	Ag im organischen Silbersalz, Mittel
I.	1,68 g	1,46 g	10,5 Proz.	57,67 Proz.
II.	1.72 g	1,35 g	11,0 „	58,89 „
III.	0.87 g	1,03 g	10,5 „	59,59 „

Alle Öle enthalten also offenbar, wie zu erwarten war, viel Isopropylisobutyryl- und Isopropylacetylharnstoff: aus 3 g reinem Isopropylisobutyrylharnstoff wären nach den Versuchen auf S. 339 1,95 g Isopropylharnstoffnitrat und aus 3 g Isopropylacetylharnstoff 1,75 g zu erwarten. Der Silbergehalt der organischen Silbersalze

Digitized by Google

läßt auf das Vorwiegen von Isopropylisobutyrylharnstoff schließen. I und II unterscheiden sich kaum voneinander, bei III, wo die Reaktion weniger glatt verläuft, ist der Gehalt an Alkylacylharnstoffen geringer. Das Verhältnis von Acetyl- und Isobutyrylisopropylharnstoff ist aber auch hier annähernd dasselbe, wie der nicht allzu verschiedene Silbergehalt der organischen Silbersalze zeigt. Acylierte Methylharnstoffe können auch in den Ölen höchstens in sehr geringer Menge vorhanden sein; das schwer lösliche Methylharnstoffnitrat hätte der Beobachtung nicht entgehen können, wenn es bei der Spaltung mit Salpetersäure in erheblicher Menge gebildet wäre.

(Geschlossen den 27. Juni 1919.)

Digitized by Google

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google